Über Edelmetall-haltige oxidische Spinelle

Dissertation

zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften
der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen

vorgelegt von

Bernd Krutzsch

aus Esslingen

1986

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41543903_0035

Über Edelmetall-haltige oxidische Spinelle

Dissertation
zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften
der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen

vorgelegt von
Bernd Krutzsch
aus Esslingen

1986

Tag der mündlichen Prüfung: 13. Juni 1986

Dekan:	Professor Dr. K.-A. Kovar
1. Berichterstatter:	Professor Dr. S. Kemmler-Sack
2. Berichterstatter:	Professor Dr. J. Strähle

Meinen Eltern gewidmet

Frau R. Hüpper möchte ich herzlich für ihre Hilfe danken.
Herrn Prof. Dr. E. Lindner und Herrn Farag gilt mein Dank für die Messung der FIR-Spektren, sowie Herrn Dr. C. Scheytt und Herrn Dipl.-Chem. B. Andres für ihre Unterstützung bei den flammenphotometrischen Analysen.
Dem gesamten Arbeitskreis und insbesondere Frau A. Ehmann möchte ich für die sehr gute Zusammenarbeit und die Pflege eines angenehmen Arbeitsklimas danken.

Meiner verehrten Lehrerin, Frau Professor Dr. S. Kemmler-Sack, möchte ich für das Thema dieser Arbeit, für ihre Anleitung, Ihr Interesse und die vielen wertvollen Anregungen und Diskussionen sehr herzlich danken.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Die Spinellstruktur	3
3	Spinellphasen im System $Li_{1-y}Mn_{1+x}Ru_{1-x}O_4$	9
3.1	Darstellung, Struktur und Analyse	9
3.1.1	System $LiMn_{1+x}Ru_{1-x}O_4$	9
3.2	System $Li_{1-y}MnRuO_4$	12
3.3	Schwingungsspektroskopische Untersuchungen und elektrische Leitfähigkeit	18
3.3.1	Allgemeines	18
3.3.2	Ergebnisse	19
3.4	Diskussion	21
4	Spinellphasen im System $Li_{1+y}Mn_{1+x}Ru_{1-x}O_4$	23
4.1	Darstellung, Struktur und Analyse	23
4.2	Diskussion	31
5	System $Li_{1-x-y}Cu_xMnRuO_4$	33
5.1	Darstellung, Struktur und Analyse	33
5.1.1	System $Li_{1-x}Cu_xMnRuO_4$	33
5.1.2	System $Li_{1-x-y}Cu_xMnRuO_4$	34
5.2	Schwingungsspektren und elektrische Leitfähigkeit	37
5.3	Diskussion	39
6	System $Li_{1-y}Mn_{1-x}Fe_xRuO_4$	44
6.1	Darstellung, Struktur und Analyse	44
6.2	Schwingungsspektren und elektrische Leitfähigkeit	47
6.3	Diskussion	49
7	System $Li_{1-y}MnRu_{1-x}Ti_xO_4$	50
7.1	Darstellung, Struktur und Analyse	50
7.1.1	System $LiMnRu_{1-x}Ti_xO_4$	50
7.1.2	System $Li_{1-y}MnRu_{1-x}Ti_xO_4$	54
7.2	Schwingungsspektren und elektrische Leitfähigkeit	58

7.3 Diffuse Reflexionsspektren 60
7.4 Diskussion 62

8 System $Li_{1-z}Cu_zRhRu_{1-x}Mn_xO_4$ 64
8.1 Darstellung, Struktur und Analyse 64
8.1.1 $LiRhRu_{1-x}Mn_xO_4$ 64
8.1.2 $Li_{1-z}Cu_zRhRuO_4$ 69
8.2 Schwingungsspektren und elektrische Leitfähigkeit .. 72
8.3 Diskussion 74

9 System $Li_{1-y}Mn_{1+x}Ir_{1-x}O_4$ 76
9.1 Darstellung, Struktur und Analyse 76
9.2 Schwingungsspektren und elektrische Leitfähigkeit .. 78
9.3 Diskussion 80

10 Systeme $LiMn_{1-x}M_xRuO_4$ mit M = Co, Cr 81
10.1 Darstellung und röntgenographische Untersuchungen .. 81
10.2 Schwingungsspektroskopische Untersuchungen und .....
elektrische Leitfähigkeit 84

11 Untersuchungen über den Einbau von Cu und Rh in die
Co-Ru-Spinellphase $Co_{2+x}Ru_{1-x}O_4$ 86
11.1 System $Co_{2-x}Cu_xRuO_4$ 86
11.2 Systeme $Co_{1,75-z}Cu_zRh_{0,5}Ru_{0,75}O_4$ und
$Co_{1,5-y}Cu_yRhRu_{0,5}O_4$ 90
11.3 Schwingungsspektroskopische Untersuchungen und .....
elektrische Leitfähigkeit 90
11.4 Diskussion 92

12 Platin-haltige Spinelle 95
12.1 Literaturübersicht 95
12.2 Versuche zur Darstellung Platin-haltiger Spinelle .. 96

13 Elektrische Leitfähigkeit 98

14 Experimenteller Teil 101
14.1 Ausgangsverbindungen 101

14.2 Darstellungsmethoden 101
14.2.1 Durchführung der Festkörperreaktion 101
14.2.2 Nitratmethode 102
14.2.3 Durchführung der Lithium-Einlagerung 102
14.3 Röntgenographische Messungen 103
14.4 Intensitätsberechnungen 103
14.5 Analysen 104
14.5.1 Bestimmung des Oxidationsgrads 104
14.5.2 Analyse von Lithium 105
14.5.3 Mangan- und Eisen-Analysen 105
14.6 Schwingungsspektroskopische Untersuchungen 106
14.6.1 IR-spektroskopische Messungen 106
14.6.2 FIR-spektroskopische Messungen 106
14.7 Diffuse Reflexionsspektren 106
14.8 Dichtebestimmungen 107
LITERATURVERZEICHNIS 109

1. Einleitung

Oxidische Spinelle haben die allgemeine Zusammensetzung AB_2O_4. Sie gehören insbesondere auf Grund ihrer teilweise hervorragenden magnetischen Eigenschaften zu einer der best untersuchtesten Verbindungsklassen der Festkörperchemie. Der überwiegende Teil dieser Spinelle enthält Kombinationen von 3d-Ionen, während die Zahl der Edelmetall-haltigen Verbindungen wesentlich kleiner ist und sich vorwiegend auf Spinelle mit dreiwertigem Rhodium beschränkt. Für die restlichen Edelmetalle lagen zu Beginn dieser Untersuchungen folgende Angaben vor:

Dulac berichtete zuerst über Sauerstoff-Spinelle mit Ruthenium am Beispiel von Co_2RuO_4 (a = 8,241 Å) sowie $ZnCoRuO_4$, $CuCoRuO_4$ und $Li_2CoRu_3O_4$ (1). Nach späteren Angaben besitzt der Spinell Co_2RuO_4 eine Gitterkonstante von 831,7 pm (2). Weiterhin wird eine Dotierung von Co_3O_4 mit Ru angeführt (3). Die Darstellung der beiden Pt-haltigen Spinelle Mg_2PtO_4 und Zn_2PtO_4 unter hohem Sauerstoff-Druck beschreiben Muller und Roy (4), während Shannon et al. (5) über die Bildung Pt-haltiger Spinelle bei Synthese-Versuchen von Pt-Bronzen berichten.

Ziel der vorliegenden Arbeit war die Darstellung neuer Edelmetall-haltiger Spinelle und die Untersuchung der gegenüber den Edelmetall-freien Verbindungen erhaltenen Eigenschaftsveränderungen. Mit $LiMnRuO_4$ und $LiFeRuO_4$ konnten erstmals Edelmetall-haltige Spinelle erhalten werden, die bei hoher Stabilität einer Lithium-Extraktion und -Einlagerung zugänglich sind und damit den Weg zu neuen, über eine konventionelle Hochtemperaturreaktion nicht darstellbare Verbindungen eröffnen. Durch diese auf Grund ihrer relativ milden Bedingungen als "soft-chemistry" bezeichnete Darstellungsverfahren, gelang es beispielsweise eine fast Li-freie Variante des Oxids $MnRuO_4$ (experimentell ermittelte Zusammensetzung $Li_{0,05}MnRuO_4$) zu erhalten, die als Spinell mit geleertem Tetraederteilgitter($\square MnRuO_4$) oder als NaCl-Typ aufgefaßt werden kann, in dem die Hälfte der Oktaeder-Plätze in geordneter Weise unbesetzt bleiben ($Mn_{0,25}Ru_{0,25}\square_{0,5}O$). Zur Verdeutlichung derartiger struktureller Beziehungen ist der Arbeit ein Kapitel über den Spinell-Typ vorangestellt. Die an Lithium-Spinellen mit Ruthenium, Rhodium und Iridium erzielten Ergebnisse werden in den

Abschnitten 3. bis 10. behandelt. Der 11. Abschnitt beschäftigt sich mit dem Einbau von Cu und Rh in die Spinellphase $Co_{2+x}Ru_{1-x}O_4$; im 12. Abschnitt werden Versuche zur Darstellung Pt-haltiger Spinelle beschrieben.
Ein Teil der Resultate ist bereits in den folgenden Veröffentlichungen zusammengefaßt:

1. B.Krutzsch und S.Kemmler-Sack, Mat. Res. Bull.**18**,647 (1983)
   Sauerstoff-Spinelle mit Ruthenium und Iridium

2. B.Krutzsch und S.Kemmler-Sack, Mat. Res. Bull.**19**,1659 (1984)
   Untersuchungen über den Einbau von Ti, Cr, Mn, Cu, Zn
   und Rh in die Co-Ru-Spinellphase $Co_{2+x}Ru_{1-x}O_4$

3. B.Krutzsch, B.Mössner und S.Kemmler-Sack,
   J.Less-Common Met.**118**,123 (1986)
   Spinellphasen in den Systemen $Li_{1-x}MnRuO_4$ und $Li_{1-x}FeRuO_4$

4. B.Krutzsch und S.Kemmler-Sack, J.Less-Common Met. (im Druck)
   Über das System $Li_{1-y}MnRu_{1-x}Ti_xO_4$

5. B.Krutzsch und S.Kemmler-Sack, J.Less-Common Met. (im Druck)
   Über das System $Li_{1+y}Mn_{1+x}Ru_{1-x}O_4$

6. B.Krutzsch und S.Kemmler-Sack, J.Less-Common Met. (im Druck)
   Über das System $Li_{1-x-y}Cu_xMnRuO_4$

Die in 1.) sowie der größte Teil der in 2.) zusammengefaßten Untersuchungsergebnisse sind in der vorliegenden Arbeit nicht mehr enthalten.

2. Die Spinellstruktur

Die kristallographische Elementarzelle des Spinells enthält 8 Formeleinheiten AB_2O_4 (Gitterkonstante etwa 8 Å). Bis heute ist noch nicht endgültig geklärt, ob der kubische Spinell $MgAl_2O_4$ in der Raumgruppe Fd3m oder F$\bar{4}$3m kristallisiert (6-11). Im folgenden soll davon ausgegangen werden, daß für diesen Prototyp die Raumgruppe Fd3m vorliegt (9-11). In Tabelle 1 sind die im kubischen Spinell vorhandenen Lagen zusammengestellt.

Tabelle 1: Atomlagen im kubischen normalen Spinell $A[B_2]O_4$ der Raumgruppe Fd3m (Ursprung in $\bar{3}$m) (12)

Atom	Position	Punktsymmetrie	x	y	z	
O	32e	3m	x	x	x	
A	8a	$\bar{4}$3m	1/8	1/8	1/8	
	8b	$\bar{4}$3m	3/8	3/8	3/8	unbesetzt
	48f	mm	x	1/8	1/8	unbesetzt
B	16d	$\bar{3}$m	1/2	1/2	1/2	
	16c	$\bar{3}$m	0	0	0	unbesetzt

Abb. 1 (13) und Abb. 2 (14) zeigen zwei unterschiedliche Darstellungen der Spinellstruktur.
Das Gitter ist aus einer kubisch dichtesten Kugelpackung des Sauerstoff aufgebaut (O in 32e). Von den vorhandenen 64 Tetraeder-Plätzen (8a, 8b und 48f) werden allein die 8a-Positionen besetzt. Bei den zur Verfügung stehenden 32 Oktaederplätzen (16d und 16c) sind ausschließlich die 16d-Plätze belegt (15-17).

Zwischen den besetzten Oktaedern liegt Kantenverknüpfung vor; sie bilden ein dreidimensionales Netz der Zusammensetzung M_2O_4 (M in 16d), in dem ein Teil der Tetraederlücken (8a) besetzt ist.

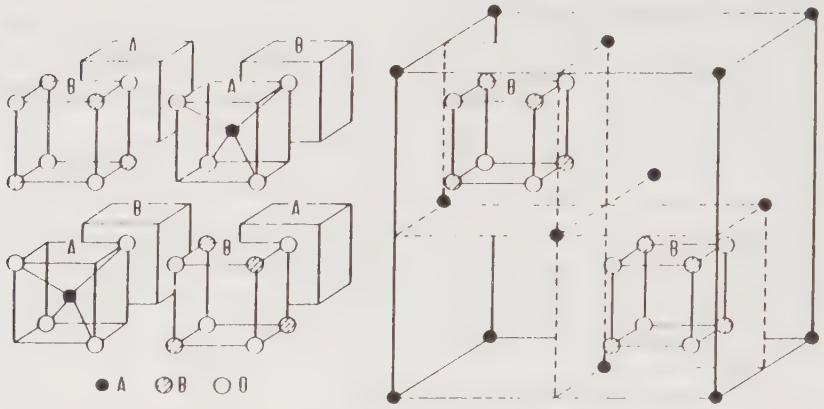


Abb. 1: Spinellstruktur AB_2O_4. Die Elementarzelle ist in acht Oktanten zerlegt, die je zur Hälfte mit AO_4- Tetraeder bzw. B_4O_4-Würfeln besetzt sind (13).

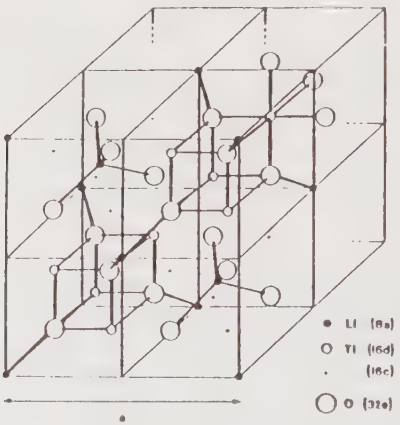


Abb. 2: Graphische Darstellung der besetzten Atomlagen 8a-, 16d und 32e, sowie der unbesetzten Oktaederpositionen 16c der R.G. Fd3m am Beispiel von $LiTi_2O_4$ (14).

Bei Spinellen AB_2O_4 liegt eine normale Kationenverteilung vor, wenn sich die A-Ionen in den 8a- und die B-Ionen in den 16d-Lücken befinden ($A[B_2]O_4$ (z.B.: $Co^{2+}[Co^{3+}_2]O_4$); die 16d-Ionen werden im folgenden stets in eckige Klammern gesetzt). Bei einem inversen Spinell besetzt die Hälfte der B-Ionen die 8a-Positionen, während sich die A-Ionen gemeinsam mit der zweiten B-Hälfte in 16d befinden $B[AB]O_4$ (z.B.: $Fe^{3+}[Fe^{2+}Fe^{3+}]O_4$). Zwischen diesen beiden Extremfällen des normalen und inversen Spinells sind Beispiele für zahlreiche Übergänge bekannt.

Liegt bei den A- und B-Ionen jeweils nur eine Sorte vor, gibt es drei Möglichkeiten zur Verteilung der 8 positiven Ladungen ($A^{2+} + 2B^{3+}$; $A^{4+} + 2B^{2+}$; $A^{6+} + 2B^{+}$); diese Verbindungen werden als 2/3-, 2/4- und 6/1-Spinelle bezeichnet. Daneben sind weitere Aufteilungsarten der Kationenwertigkeit (z.B. $LiFe^{3+}_5O_8$ oder $LiAl^{3+}Ti^{4+}O_4$) möglich. Eine partielle Besetzung der Oktaederlücken liegt beispielsweise für γ-Fe_2O_3 (= $Fe[Fe_{5/3}\square_{1/3}]O_4$) vor.

Enthält der Spinell einen ausreichenden Gehalt an Jahn-Teller-Ionen wird ein kooperativer Jahn-Teller-Effekt wirksam, der eine Gitterverzerrung zufolge hat. Ein Beispiel hierfür ist der Hausmannit $Mn^{2+}[Mn^{3+}_2]O_4$ mit oktaedrisch koordinierten Jahn-Teller-Ionen Mn^{3+} ($t_2^3e^1$), die eine kooperative Jahn-Teller-Verzerrung nach tetragonal (c/a = 1,157 (18)) mit der Raumgruppe $I4_1/amd$ (D_{4h}^{19}) bewirken (18)(Atomlagen der R.G.$I4_1/amd$ in Tabelle 2).

Tabelle 2: Besetzte Atomlagen im tetragonalen Spinell der Raumgruppe $I4_1/amd$ (D_{4h}^{19}) (Ursprung in $\bar{4}2m$) (12)

Atom	Position	Punktsymmetrie	x	y	z
O	16h	m	0	x	z
A	4a	$\bar{4}2m$	0	0	0
B	8d	2/m	0	1/4	5/8

Auch die Spinellphasen im System $Li_{1+y}Mn_{1+x}Ru_{1-x}O_4$ kristallisieren in einer tetragonal verzerrten Struktur (s. unter 4.)

Im Spinell-System $CuFe_{2-x}Cr_xO_4$ bildet sich für x = 0 der inverse Spinell $Fe^{3+}[Cu^{2+}Fe^{3+}]O_4$ mit ausschließlich oktaedrisch koordinierten Cu^{2+}-Ionen, die wegen der d^9-Konfiguration eine tetragonale Jahn-Teller Verzerrung der CuO_6-Oktaeder bewirken; deshalb besitzt dieser Spinell anstelle der kubischen eine tetragonale Symmetrie mit c/a = 1,06 (19). Ist x = 2, so wird die normale Spinellstruktur angenommen $Cu^{2+}[Cr_2^{3+}]O_4$ mit ausschließlich tetraedrisch koordinierten Cu^{2+}-Ionen. Da aber die CuO_4-Tetraeder eine planar-quadratische Anordnung anstreben ist auch diese Struktur tetragonal verzerrt (c/a = 0,912 (20)). Über den Bereich $0,4 < x < 1,4$ bleibt die Struktur jedoch kubisch (13). Dabei erfolgt mit sinkendem x auf den Tetraederplätzen ein kontinuierlicher Ersatz des Fe^{3+} durch Cu^{2+}, welches auf die Oktaederplätze wechselt. Hierbei kompensieren sich die unterschiedlich wirkenden Effekte der Cu^{2+}-Ionen (Cu^{2+} IV: c/a < 1 und Cu^{2+} VI: c/a > 1).

Festkörper mit geeigneter Struktur und geeigneten elektronischen Eigenschaften vermögen bei sehr milden Temperaturen über reversible Redoxreaktionen Einlagerungsverbindungen zu bilden (21).

Spinelle können hinsichtlich der Struktur und der physikalischen Eigenschaften die erforderlichen Voraussetzungen zur Aufnahme von Gastionen erfüllen, da in diesem Wirtsgitter für die Aufnahme und den Transport der Gast-Ionen ein Verbundsystem von unbesetzten Gitterplätzen zur Verfügung steht, die über Polyederflächen miteinander verknüpft sind (Tabelle 3).

Für die reversible Aufnahme von Elektronen muß der Festkörper über ein energetisch geeignetes Leitfähigkeitsband verfügen (21), außerdem darf der Radius der Gast-Ionen einen kritischen, vom Wirtsgitter-Typ abhängigen Wert nicht überschreiten; auf Grund der Größe von Lithium-Ionen sollten diese zum Einbau auf freie Zwischengitterplätze in das dreidimensionale Raumnetzgitter von Spinellen geeignet sein.

Dem einzulagernden Lithium verbleiben die freien tetraedrischen Zwischengitterplätze 8b und 48f, sowie der zweite Satz an unbesetzten Oktaederlücken (16c), die gegenüber 16d um a/2 verschoben sind (s. Tabelle 1). Jeder 16c-Platz teilt 2 seiner Oktaeder-

Flächen mit besetzten 8a-Plätzen, die restlichen Flächen sind mit den 48f-Tetraederpositionen verbunden. Bei einer Einlagerung von Lithium auf 8b-Plätzen mit tetraedrischer Konfiguration müßten alle vier Tetraeder-Flächen mit besetzten 16d-Plätzen geteilt werden (Tabelle 3); dies würde eine höhere Energie erfordern als die Einlagerung auf 16c mit oktaedrischer Konfiguration (18). Auch eine Einlagerung in die 48f-Positionen wäre energetisch ungünstiger (s. Tabelle 3).
Unter chemischen Gesichtspunkten ist der Vorgang der direkten Einlagerung bei der sich der elektronische Zustand der Wirtsmatrix ändert als reversible topotaktische Redoxreaktion durch Elektronen/Ionen-Transfer aufzufassen (21).

Tabelle 3: Flächenverknüpfung im Spinell

16c-Oktaeder:	2	gemeinsame Flächen mit	besetzten 8a-Tetraeder
	4	-"-	unbesetzten 48f-Tetraeder
16d-Oktaeder:	2	-"-	unbesetzten 8b-Tetraeder
	4	-"-	unbesetzten 48f-Tetraeder
8a-Tetraeder:	4	-"-	unbesetzten 16c-Oktaeder
8b-Tetraeder:	4	-"-	besetzten 16d-Oktaeder
48f-Tetraeder:	2	-"-	besetzten 16d-Oktaeder
	2	-"-	unbesetzten 16c-Oktaeder

Zwischen dem Spinell und dem NaCl-Typ besteht eine enge strukturelle Beziehung, da beide Strukturen eine kubisch dichteste Anionenpackung gemeinsam ist und sie sich alleine in der Kationenanzahl und deren Verteilungsart unterscheiden. Wird zum besseren Vergleich der NaCl-Typ in der Raumgruppe des Spinells Fd3m betrachtet, liegt für diese 32 Formeleinheiten enthaltende Elementarzelle folgende Verteilung vor: Cl in 32e; Na in 16d und 16c. Ein Vergleich mit den Atomlagen des Spinells (Tabelle 1) ergibt, daß Übergänge vom Spinell zum NaCl-Typ dann auftreten, wenn eine Kationen-Wanderung von 8a nach 16c stattfindet, was auf Grund der Verknüpfung beider Polyedersorten über gemeinsame Flächen leicht möglich ist (s.o.). Beispiele hierfür wurden bei der Li-Einlagerung in Mn_3O_4 (18) oder Fe_3O_4 (22) aufgefunden. In der vorliegenden Arbeit konnte gezeigt werden, daß auch bei einer Li-Extraktion derartige Wanderungsprozesse stattfinden können (siehe unter 7.).

3. Spinellphasen im System $Li_{1-y}Mn_{1+x}Ru_{1-x}O_4$

3.1 Darstellung, Struktur und Analyse

3.1.1 System $LiMn_{1+x}Ru_{1-x}O_4$

Zur Darstellung der Spinelle im System $LiMn_{1+x}Ru_{1-x}O_4$ ($0 \leq x \leq 1$; jeweils 1/100 molare Ansätze) wurde das in einer Achatreibschale innig verriebene stöchiometrische Gemisch aus Li_2CO_3, Mn- und Ru-Pulver an der Luft in Schiffchen aus Sinterkorund (vgl.14.2) zunächst 2-3 Tage bei 800-850°C und bis zur vollständigen Umsetzung mehrmals bei 1000-1200°C erhitzt. Zwischen den einzelnen Glühphasen wurde erneut fein verrieben und der Reaktionsfortgang röntgenographisch verfolgt. An jede Heizphase schloß sich eine Gewichtsanalyse an, zum einen um die fortschreitende Oxidation zu verfolgen und zum anderen erkennen zu können, ob sich die Edelmetall-Reaktionspartner über Transportreaktionen z.B.

$$RuO_2 + O_2 \longrightarrow RuO_3, RuO_4 \longrightarrow RuO_2 + O_2 \qquad (23)$$

möglicherweise dem Reaktionsgemisch entzogen haben. Die ermittelten Gewichte erreichten jeweils die für vollständige Umsetzung berechneten Werte. Bei höheren Temperaturen feststellbare Gewichtsverluste liegen zwischen ~1% und höchstens 2% (bezogen auf die Gesamteinwaage).

Für die Zusammensetzung $LiMnRuO_4$ ($x = 0$) konnte ein einheitlicher Spinell erhalten werden, in dem sich das Ruthenium vollständig durch Mangan unter Erhalt der kubischen Struktur ersetzen läßt. Mit steigendem x tritt eine kontinuierliche Gitterkontraktion auf. Der für $x = 1$ bestimmte Wert steht in Übereinstimmung mit den Literaturangaben (24,25). Die Gitterkonstanten, Dichten und Analysendaten sind in Tabelle 4 zusammengestellt (vgl.14).

Versuche zur Darstellung Lithium-reicherer Spinelle $Li_{1+y}MnRuO_4$ durch Festkörperreaktion schlugen fehl; die für $y = 0{,}1$ bzw. $0{,}5$ erhaltene Spinellphase zeigt mit 8,292 Å bzw. 8,294 Å im Rahmen der Fehlergrenze die gleichen Gitterkonstanten wie mit $y = 0$. Die Darstellung von Ruthenium-reicheren Spinellen $LiMn_{1-z}Ru_{1+z}O_4$ mit

z = 0,1 und 0,25 blieb ebenfalls erfolglos. Die Gitterkonstante der jeweils erhaltenen Spinellphase liegt nahe bei dem Wert für z = 0 (8,297 Å (z = 0,1) bzw. 8,300 Å (z = 0,25)); das Präparat mit z = 0,25 enthält daneben erhebliche Anteile an RuO_2. Bei Temperaturerhöhung lassen die Gewichtsanalysen erkennen, daß sich das Rutheniumoxid dem Reaktionsgemisch entzieht.

Für den neuen Edelmetall-haltigen Spinell $LiMnRuO_4$ wurden Intensitätsberechnungen an Pulverdaten (26) (Raumgruppe Fd3m ; allgemeine Formel AB_2O_4 mit A in 8a, B in 16d und O in 32e (vgl. 2.)) durchgeführt und die Kationenverteilung über die Positionen 8a und 16d variiert. Dabei ergab der Verteilungsvorschlag $Li[MnRu]O_4$ mit einem Sauerstoffparameter x=0,741 sowie einem isotropen Temperaturfaktor von B=0,8 für alle Atome mit 8,2% den niedrigsten R'-Wert ($R'=\sum|I_o - I_c|/\sum I_c$), so daß das Oktaederteilgitter mit Ruthenium und Mangan besetzt ist und sich das Lithium in den Tetraederlücken befindet. Die beobachteten (I_o) und berechneten Intensitäten (I_c) zeigt Tab. 5.

Tabelle 4

Gitterkonstanten (A; ± 0,005), Dichtewerte ($g \cdot cm^{-3}$; ± 0,05) und spezifische Widerstände im System $LiMn_{1+x}Ru_{1-x}O_4$

x	a	Dichte gef.	Dichte ber.	$\overline{Ox}$ gef.	$\overline{Ox}$ ber.	ϱ (RT)
0	8,297	5,16	5,277	3,54	3,50	$1,5 \cdot 10^3$
0,25	8,285	5,00	5,031	3,47	3,50	-
0,5	8,275	4,68	4,779	3,51	3,50	$6,3 \cdot 10^4$
0,75	8,260	-	4,533	3,44	3,50	$1,0 \cdot 10^6$
1,0	8,245	-	4,285	3,43	3,50	$>10^6$

Tabelle 5 Röntgeninterferenzen von $LiMnRuO_4$

Zählrohraufnahme mit CuK_α-Strahlung

kubisch a = 8,297 Å

Beobachtete (I_o) und berechnete (I_c) Intensitäten

$\sin^2\vartheta \cdot 10^4$ gef.	$\sin^2\vartheta \cdot 10^4$ ber.	α_1=1 α_2=2 $\bar{\alpha}$ =-	hkl	I_o	I_c
258	259	-	111	954,7	1000,0
0	690	-	220	0	2,3
948	949	-	311	513,5	514,1
1036	1036	-	222	279,2	203,6
1378	1381	-	400	518,7	494,8
1641	1637	1	331	146,5	144,6
1646	1645	2			
0	2071		422	0	0
2327	2327	1	511]	172,3	147,4]
2340	2338	2	333]		26,6]
2757	2758	1	440	234,4	278,0
2771	2771	2			
3021	3017	1	531	108,6	128,5
3034	3031	2			
0	3107		442	0	0
0	3453		620	0	0
3710	3706	1	533	44,8	45,1
3729	3725	2			
3792	3792	1	622	81,0	81,5
3812	3811	2			
4140	4137	1	444	105,1	71,7
4157	4157	2			
4397	4395	1	551]	53,4	39,6]
4422	4418	2	711]		23,3]
0	4834		642	0	0
5088	5085	1	553]	62,0	32,2]
5111	5110	2	731]		39,9]

3.2 System $Li_{1-y}MnRuO_4$

Bei der Untersuchung des Löslichkeitsverhaltens von $LiMnRuO_4$ gegenüber Säuren und Laugen ließ sich bei der Behandlung mit kalter und heißer 30%iger KOH kein Angriff feststellen, dagegen führt das Kochen in konzentrierter HCl, H_2SO_4 oder Königswasser zu einer partiellen Lösung. Der Prozess kommt nach einiger Zeit zum Stillstand und läßt sich nach Verreiben des Rückstands und Verwendung von frischer Säure nicht weiter fortsetzen. Während der Säurebehandlung läuft eine chemische Reaktion ab: Die Lösung färbt sich je nach verwendeter Säure gelb bis braun und der Rückstand zeigt gegenüber dem eingesetzten Spinell einen Gewichtsverlust, welcher umso größer ist, je tiefer die beobachtete Verfärbung ausfällt. Nach dem Kochen mit Königswasser liegt der Gewichtsverlust bespielsweise bei ~ 14% bzw. mit konzentrierter HCl bei ~ 28%. Die Untersuchung des Rückstands ergab, daß dieser aus einer einheitlichen Spinellphase besteht, welche jedoch eine deutlich kleinere Gitterkonstante als diejenige der eingesetzten Verbindung $LiMnRuO_4$ besitzt. Die bei Verwendung verschiedener Säuren beobachteten Gitterkonstanten sind in Tabelle 6 zusammengestellt. Wie die für $LiMnRuO_4$ durchgeführten Lösungsversuche in verschiedenen HCl-Konzentrationen ergaben, nimmt die Gitterkonstante des erhaltenen Spinells gegenüber y = 0 umso stärker ab, je höher die Säurekonzentration liegt. Der kleinste a-Wert wird bei Verwendung von Königswasser erhalten. Die in Tabelle 6 zusammengestellten Analysendaten zeigen, daß der Lithium-Gehalt mit sinkender Zellgröße abnimmt. Das Mn/Ru-Verhältnis bleibt während der Säurebehandlung unverändert. Für den durch Kochen mit Königswasser erhaltenen Spinell liegt das analytisch bestimmte Verhältnis bei 1,04/1,00 ($Li_{0,33}MnRuO_4$). Die im System $Li_{1-y}MnRuO_4$ bestimmten mittleren Oxidationsgrade ($\overline{Ox}$; vgl. Tabelle 6) von Mangan und Ruthenium stehen ebenso wie die Dichten in Übereinstimmung mit den berechneten Werten. Alle durch Säurebehandlung erhaltenen Spinelle sind einphasig. Starkes Verreiben der Produkte führt weder zu einer Änderung der Gitterkonstanten noch läßt sich unreagierter Ausgangsspinell (y = 0) nachweisen, was bei einem unvollständigen Angriff der Partikel zu erwarten wäre. Die Röntgenaufnahmen zeigen stets scharfe Reflexe mit einer deutlich

ausgebildeten $\alpha_1\alpha_2$-Aufspaltung. In Abb.3 sind Ausschnitte aus den Zählrohrdiagrammen von $LiMnRuO_4$ und dem durch Königswasser-Behandlung erhaltenen Spinell gegenübergestellt. Dabei stammt die in Abb. 3b dargestellte Aufnahme von dem extrahierten, ausgewaschenen und getrockneten Produkt, während dieses für das Röntgendiagramm der Abb. 3c zusätzlich verrieben wurde. Ein Vergleich mit der Aufnahme von $LiMnRuO_4$ (Abb. 3a) ergibt, daß der unverriebene Spinell $Li_{0,33}MnRuO_4$ eine geänderte Intensitätsabfolge zeigt, wobei alle (hhh)-Reflexe eine ungewöhnlich hohe Intensität besitzen. Nach dem Verreiben wird die gleiche Intensitätsverteilung wie für y = 0 erhalten. Dieser Effekt zeigt, daß bei der Säurebehandlung die Oktaederflächen ((111); (222) etc.) am wenigsten stark bzw. nicht angegriffen werden, so daß ihre Häufigkeit im Vergleich zu den restlichen Flächen erhöht ist. Durch erneutes Vereiben läßt sich die strukturtypische Flächenhäufigkeitsverteilung wieder herstellen. Eine entsprechende Beobachtung läßt sich bei Verwendung anderer konzentrierter Säuren (HCl oder H_2SO_4) feststellen, während der Angriff auf das Gitter durch verdünnte HCl (10^{-3}n) so gering ist, daß sich praktisch keine Veränderung zwischen den Reflexintensitäten feststellen läßt.

Intensitätsberechnungen an Pulverdaten des verriebenen, durch Königswasser-Behandlung erhaltenen Produkts $Li_{0,33}MnRuO_4$ ergaben für den Verteilungsvorschlag $Li_{0,33}[MnRu]O_4$ mit 8,5% den niedrigsten R'-Wert (x = 0,748; B = 1,1 für alle Atome; I_o und I_c in Tabelle 7). Damit finden während der Säurebehandlung keine Umverteilungen zwischen Oktaeder- und Tetraederpositionen statt und es liegt - ebenso wie in $LiMnRuO_4$ - ein mit Mangan und Ruthenium besetztes Oktaederteilgitter $[MnRu]O_4$ vor. Eine Verteilung von Kationen auf die Lage 16c (s.u. 2.), welche im Spinellgitter unbesetzt ist, führte zu einem Anstieg des R'-Wertes.

Unter den hier verwendeten Bedingungen gelingt es nicht, den Spinell $LiMnRuO_4$ in das vollständig Li-freie Produkt $MnRuO_4$ überzuführen. Wird die durch Königswasser-Behandlung erhaltene Spinellphase $Li_{0,33}MnRuO_4$ stark verrieben und erneut mit Königswasser gekocht, läßt sich nur noch eine schwache Verfärbung der Lösung beobachten, der Gewichtsverlust bleibt gering (~5%).

TABELLE 6

Gitterkonstanten (Å; ± 0,005), Dichtewerte ($g \cdot cm^{-3}$; ± 0,05), mittlerer Oxidationsgrad ($\bar{Ox}$), Li-Gehalt (%) und spezifische Widerstände ς (Ω cm) im System $Li_{1-y}MnRuO_4$.

Zusammensetzung	Extraktionsmittel	a	Dichte		Li(%)[a]	Li_{1-y}	$\bar{Ox}$[b]		ς	
			gef.	ber.	gef.		gef.	ber.	RT	77K
$LiMnRuO_4$	unbehandelt	8,297	5,16	5,277	3,00(S)	0,98	3,54	3,50	$1,5 \cdot 10^{3}$[c]	10^6
	HCl (10^{-3})	8,295	-	-	-	-	-	-	$1,0 \cdot 10^{3}$	-
	HCl (10^{-2})	8,278	5,19	5,298	2,75(F)	0,90	-	3,55	$3,9 \cdot 10^{1}$	-
	HCl (10^{-1}n)	8,257	-	5,314	2,29(F)	0,75	-	3,62	3,3	-
	HCl (1n)	8,258	5,21	5,310	2,26(F)	0,74	-	3,63	3,2	-
	HCl (konzentriert)	8,250	-	5,315	2,08(F)	0,68	3,70	3,66	2,8	9,2
					1,99(S)	0,65		3,67		
$Li_{1-y}MnRuO_4$	Königswasser	8,196	5,37	5,366	1,00(S)	0,33	3,85	3,83	1,5[c]	7,9
	$K_2S_2O_8$ (heißgesättigt)	8,151	-	5,404	0,15(R)	0,05	-	3,99	-	-

[a] S = Schmelze wie unter 14.5 beschrieben; F = Filtrat; R = Rückstand in HBr (48%) aufgelöst

[b] unter Berücksichtigung aller Kationen außer Lithium

[c] Vierpunktmetode: $2,8 \cdot 10^{1}$ Ωcm ($LiMnRuO_4$); $4,3 \cdot 10^{-1}$ Ωcm ($Li_{0,33}MnRuO_4$)

Tabelle 7 Röntgeninterferenzen von $Li_{0,33}MnRuO_4$
Zählrohraufnahme mit CuK_α-Strahlung
kubisch a = 8,196 Å
Beobachtete (I_o) und berechnete (I_c) Intensitäten

$\sin^2\vartheta \cdot 10^4$ gef.	ber.	α_1=1 α_2=2 $\bar{\alpha}$ =-	hkl	I_o	I_c
265	265		111	1004,9	1000,0
0	707	-	220	0	0,2
971	971	-	311	524,9	517,9
1060	1060	1	222	258,9	207,8
1064	1065	2			
1413	1413	1	400	501,5	522,0
1420	1420	2			
1677	1678	1	331	143,8	186,8
1684	1686	2			
0	2123		422	0	0,1
2384	2384	1	511]	167,2	113,2]
2396	2396	2	333]		32,9]
2825	2826	1	440	230,1	265,8
2840	2840	2			
3092	3091	1	531	102,5	121,3
3106	3106	2			
0	3184		442	0	0
0	3538		620	0	0
3797	3798	1	533	39,5	40,9
3816	3817	2			
3885	3886	1	622	71,8	73,6
3904	3905	2			
4238	4239	1	444	125,8	71,6
4260	4260	2			
4503	4504	1	551]	55,7	30,3]
4529	4527	2	711]		26,8]
0	4954		642	0	0
5209	5211	1	553]	52,1	24,3]
5235	5237	2	731]		43,4]

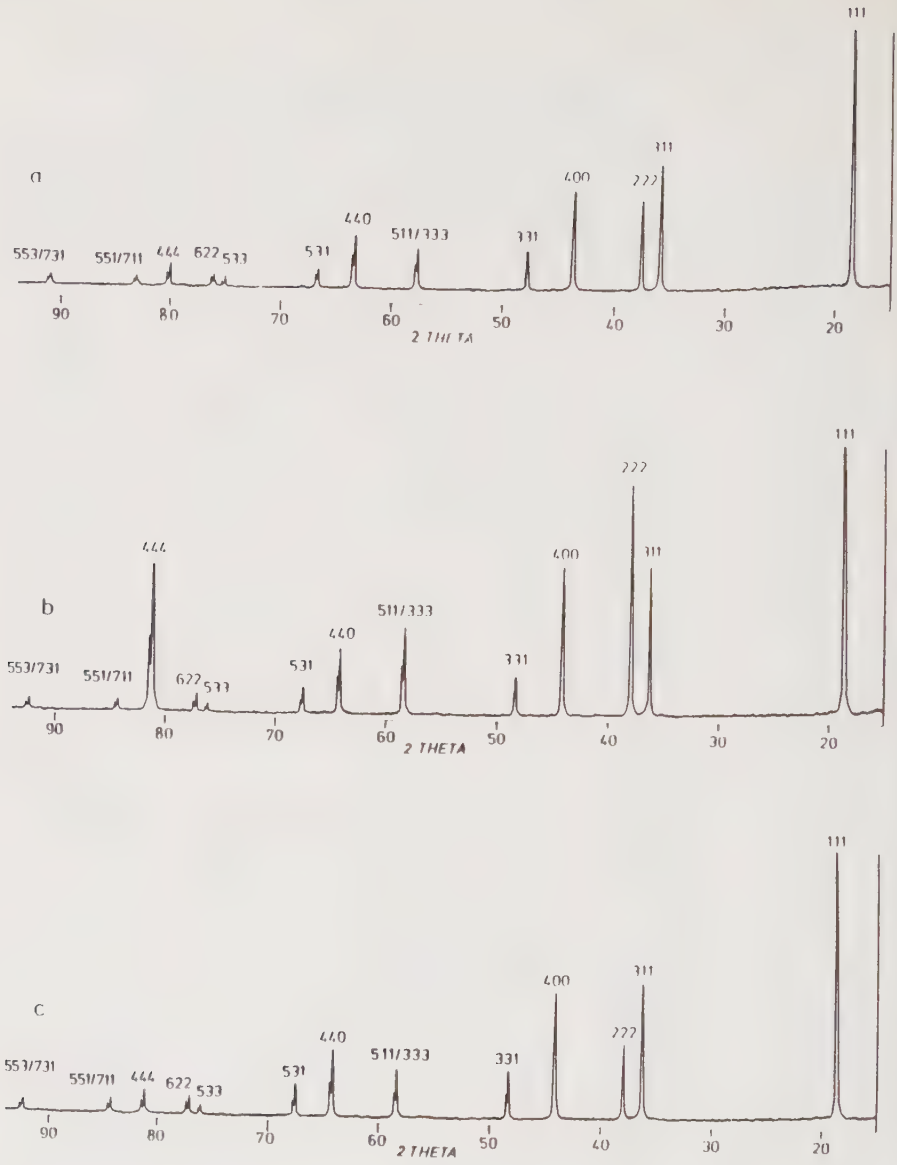


Abb.3 Zählrohraufnahme für (a) $LiMnRuO_4$; (b) $Li_{0,33}MnRuO_4$ (unverrieben; Intensität des (111)-Reflexes um den Faktor 2 reduziert); (c) $Li_{0,33}MnRuO_4$ (verrieben).

Röntgenographisch ist eine beginnende Zersetzung zu erkennen. Als Hauptprodukt wird eine Spinellphase mit praktisch der gleichen Gitterkonstanten wie für $Li_{0,33}MnRuO_4$ erhalten (a = 8,194 Å). Wird die Li-Extraktion nicht mit Säuren, sondern durch 10-stündiges Kochen mit einer heiß gesättigten Lösung von $K_2S_2O_8$ vorgenommen, erfolgt keine partielle Lösung; die überstehende Flüssigkeit bleibt farblos. Auf der Röntgenaufnahme des einheitlichen Produkts treten die bei der Säurebehandlung beobachteten Änderungen in der Verteilung der Reflexintensitäten nicht auf. Die Gitterkonstante der kubischen Verbindung hat mit 8,151 Å gegenüber den Säure-extrahierten Produkten (Tabelle 6) erneut abgenommen. Die Analyse des Rückstands zeigt, daß praktisch das gesamte Lithium während der Extraktion in Lösung gegangen ist; die Zusammensetzung lautet $Li_{0,05}MnRuO_4$. Wird aus der beobachteten linearen Beziehung zwischen Gitterkonstanten und Lithiumkonzentration (Abb. 4) mit dem gefundenen a = 8,151 Å auf die Li-Konzentration extrapoliert, ergibt sich ebenfalls eine Zusammmensetzung von $Li_{0,05}MnRuO_4$. Die Li-armen Spinelle $Li_{1-y}MnRuO_4$ zeigen eine geringe thermische Stabilität. Das Erhitzen von $Li_{0,33}MnRuO_4$ bzw. $Li_{0,05}MnRuO_4$ auf 300° C führt bereits zu einer Zersetzung der Spinellphase.

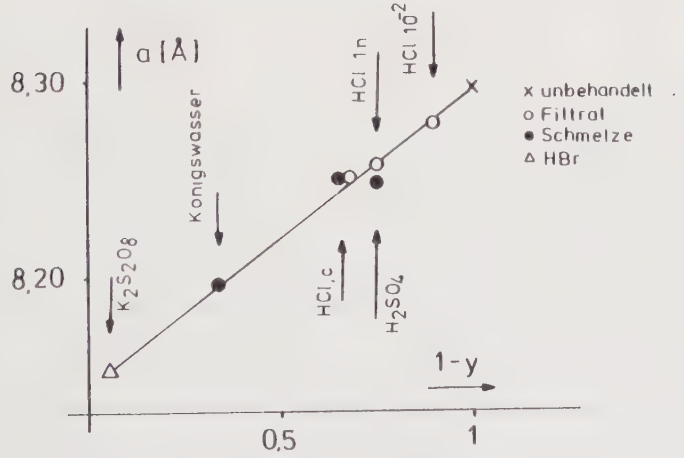


Abb. 4: Abhängigkeit der Gitterkonstanten im System $Li_{1-y}MnRuO_4$ vom Lithium-Gehalt

3.3 Schwingungsspektroskopische Untersuchungen und elektrische Leitfähigkeit

3.3.1. Allgemeines

Für kubische Spinelle $(A)_{8a}[B_2]_{16d}O_4$ der Raumgruppe Fd3m liefert die Faktorgruppenanalyse für k=0, die zweckmäßigerweise von der kleineren spektroskopischen Elementarzelle (2 Formeleinheiten $A[B_2]O_4$) anstatt der größeren kristallographischen Elementarzelle (8 Formeleinheiten/Elementarzelle) ausgeht, mit Hilfe der Tabellen von Adams und Newton (27) die 42 irreduziblen Darstellungen.

	A_{1g}	A_{2g}	E_g	T_{1g}	T_{2g}	A_{1u}	A_{2u}	E_u	T_{1u}	T_{2u}
8a	0	0	0	0	1	0	0	0	1	0
16d	0	0	0	0	0	0	1	1	2	1
32e	1	0	1	1	2	0	1	1	2	1
Γ_{tot}	1	0	1	1	3	0	2	2	5	2

$$\Gamma_{tot} \quad A_{1g} + E_g + T_{1g} + 3T_{2g} + 2A_{2u} + 2E_u + 5T_{1u} + 2T_{2u}$$

Nach Abzug des akustischen Zweigs $\Gamma_{akust} = T_{1u}$ verbleiben die optischen Darstellungen $\Gamma_{opt} = A_{1g} + E_g + 3T_{2g}$ (alle Raman-aktiv) $+4T_{1u}$ (IR aktiv) $+ 2A_{2u} + 2E_u + T_{1g} + 2T_{2u}$ (alle inaktiv). Dies bedeutet, daß 5 Raman- und 4 IR-aktive Schwingungen zu erwarten sind. Letztere werden mit ν_1, ν_2, ν_3 und ν_4 (in Richtung fallender Frequenz) bezeichnet.

Mit der Zuordnung der IR-Spektren von Sauerstoff-Spinellen beschäftigte sich insbesondere Tarte und seine Mitarbeiter (28,29). Am Beispiel von normalen I-VI-, I-II-V- und II-IV- Spinellen, in denen das Kation mit der höchsten Wertigkeit die Tetraederlücken besetzt, sowie für normale II-III-Spinelle, die das höchstwertig-

ste Kation in oktaedrischer Umgebung enthalten, kommt Tarte et al. zu dem Ergebnis, daß die höchstfrequente Absorption stets einer Schwingung zwischen dem Sauerstoff und dem höchstwertigsten Kation entspricht, unabhängig davon, ob sich dieses in Tetraeder- oder Oktaederkoordination befindet (28).
Schwingungsspektroskopische Untersuchungen sind geeignet, zwischen Isolatoren bzw. Halbleiter mit einer geringen Zahl an freien Elektronen und Festkörpern mit einer hohen Konzentration an freien Elektronen zu unterscheiden, da letztere im gesamten IR eine kontinuierliche Absorption zeigen (30,31; sowie die dort zitierte Literatur). Sie ergänzen damit die durch Leitfähigkeitsmessungen an Pulvern gewonnenen Ergebnisse (s. unter 13).

3.3.2 Ergebnisse

Die IR-Spektren einiger Spinelle aus den Systemen $Li_{1-y}MnRuO_4$ zeigt Abb. 5 gemeinsam mit den Spektren aus der Reihe $LiMn_{1+x}Ru_{1-x}O_4$. Die spezifischen Widerstände sind in den Tabellen 4 und 6 angeführt.
Das IR-Spektrum von $LiMnRuO_4$ zeigt anstelle der ν_1 bis ν_4 (vgl. 3.2.1) unvollständig aufgelöste Bandengruppen von geringer Intensität, was auf eine Überlagerung durch eine kontinuierliche Absorption hindeutet.
Ein Vergleich mit den Spektren aus dem System $LiMn_{1+x}Ru_{1-x}O_4$ ergibt, daß mit sinkendem Ruthenium-Gehalt ein Intensitätsgewinn bei zunehmend besserer Auflösung auftritt, woran ein Rückgang der Zahl an freien Elektronen zu erkennen ist. In Übereinstimmung hiermit steht der Gang der spezifischen Widerstände, welche von $1{,}5 \cdot 10^3\ \Omega cm$ ($x = 0$) auf $> 10^6\ \Omega cm$ ($x = 1$) anwachsen (Tabelle 4 und 6; Werte nach der Zweipunktmethode gemessen).
Die IR-Spektren der Lithium-armen Spinelle $Li_{0,68}MnRuO_4$ und insbesondere $Li_{0,33}MnRuO_4$ weisen gegenüber $LiMnRuO_4$ einen weiteren Rückgang in der Bandenstrukturierung auf. Nachdem in der Reihe $Li_{1-y}MnRuO_4$ mit steigendem y allein Lithium aus den Tetraederlükken entfernt wird und das Oktaederteilgitter erhalten bleibt, läßt sich dieser Gang auf eine zunehmende Überlagerung durch eine kontinuierliche Absorption und damit einen Anstieg der Zahl an freien Ladungsträgern zurückführen. Entsprechend nehmen die spe-

zifischen Widerstände von $1,5 \cdot 10^3\ \Omega cm$ ($LiMnRuO_4$) bis auf $1,5\ \Omega cm$ ($Li_{0,33}MnRuO_4$) ab; in gleicher Richtung geht die für Halbleiter typische Widerstandszunahme mit sinkender Temperatur stark zurück (Tabelle 6).

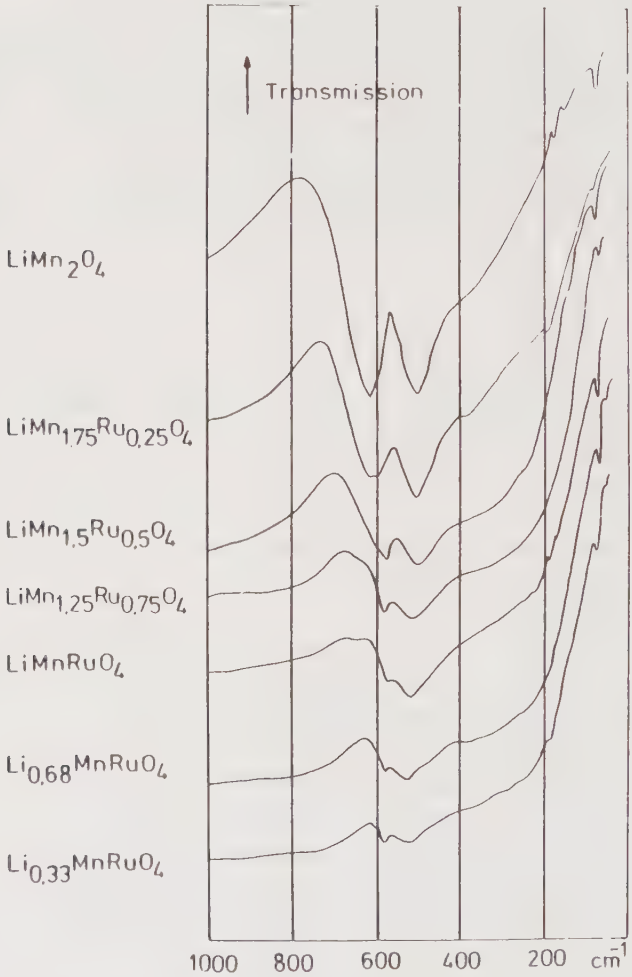


Abb. 5: IR-Spektren aus dem System $Li_{1-y}Mn_{1+x}Ru_{1-x}O_4$; zur besseren Übersicht wurde der Ordinatenmaßstab gegeneinander verschoben.

3.4 Diskussion

Der neue Ruthenium-haltige Spinell $LiMnRuO_4$ läßt sich durch Säurebehandlung in Lithium-arme Spinellphasen $Li_{1-y}MnRuO_4$ ($0<y\leq 0,95$) überführen, wobei das Oktaederteilgitter unabhängig vom Lithium-Gehalt durch Ruthenium und Mangan besetzt wird ($Li_{1-y}[MnRu]O_4$), während sich das Lithium in den Tetraederlücken befindet. Mit sinkender Lithium-Konzentration tritt eine Gitterkontraktion ein, die Abstände zwischen den oktaedrisch koordinierten Ionen gehen dabei von 2,93 Å ($LiMnRuO_4$) auf 2,90 Å ($Li_{0,33}MnRuO_4$) bzw. 2,88 Å ($Li_{0,05}MnRuO_4$) zurück. Die gegenüber $Li[MnRu]O_4$ beobachtete Gitterkontraktion beträgt beim Lithium-armen Spinell $Li_{0,05}[MnRu]O_4$ etwa 5,2%.

Bei der Lithium-Extraktion läuft eine Redoxreaktion ab, wobei sich in der zurückbleibenden Spinellphase die durchschnittliche Oxidationsstufe von Ruthenium und Mangan von +3,5 (y = 0) auf +3,99 in dem fast Lithium-freien Spinell $Li_{0,05}MnRuO_4$ (y = 0,95) erhöht.

Werden zur Lithium-Auslagerung Säuren verwendet, findet ein partieller Lösungsprozess statt, der an einigen Kristallflächen bevorzugt abläuft, während die Oktaederflächen in geringerem Maße, beziehungsweise gar nicht angegriffen werden (siehe Abb.3).

Wird in Analogie zu dem von Hunter (32) für die Li-Extraktion bei $LiMn_2O_4$ vorgeschlagenen Mechanismus angenommen, daß bei der Oxidation des $[MnRu]O_4$ - Teilgitters ein entsprechender Anteil an Mangan und Ruthenium nach +2 und +3 reduziert wird, ließe sich der Prozess durch folgende Gleichung beschreiben:

$$Li[MnRu]^{+7}O_4 \rightarrow Li^+ + 1/3\ Mn^{2+} + 1/3\ Ru^{3+} + 2/3\ [MnRu]^{+8}O_4$$

Eine entsprechend durchgeführte Berechnung des zu erwartenden Gewichtsverlustes für verschiedene Abbaustufen ergibt durchweg zu hohe Werte. Nachdem die beobachtete Gewichtsverluste nicht nur vom Lithium-Gehalt der Spinellphase sondern auch von der eingesetzten Säure abhängen (siehe unter 3.2), müssen die verwendeten Säuren bzw. ihre Folgeprodukte in die Redoxprozesse mit eingreifen (s.u.).

Die Darstellung Li-ärmerer Spinellphasen $Li_{1-y}B_2O_4$ durch Extraktion mit Säuren wurde bisher für $LiMn_2O_4$ beschrieben (32,33). Gegenüber $LiMnRuO_4$ besitzt dieser Spinell eine geringere Stabilität und geht beim Erhitzen mit konzentrierter HCl vollständig in Lösung. Ebenso wie hier gelang innerhalb der Phase $Li_{1-y}Mn_2O_4$ durch Kochen mit Säuren keine vollständige Entfernung des Lithiums, der Li-ärmste Spinell besitzt die Zusammensetzung $Li_{0,1}Mn_2O_4$ (32) bzw. $Li_{0,18}Mn_2O_4$ (33).

Wird bei $LiMnRuO_4$ anstelle der Säuren das Oxidationsmittel $K_2S_2O_8$ für die Li-Extraktion verwendet, tritt dagegen beinahezu vollständiger Li-Entfernung ($Li_{0,05}[MnRu]O_4$) keine Lösung auf. Das $[MnRu]O_4$-Gerüst bleibt vollständig erhalten. Hieraus folgt, daß die an der $[MnRu]O_4$-Matrix während der Extraktion stattfindenden Redoxprozesse nicht mit einem Herauslösen von Ionen verbunden sind. Da für $LiMnRuO_4$ allein bei der Säureextraktion nicht aber mit $K_2S_2O_8$ Lösungsvorgänge beobachtet werden, müssen erstere durch Nebenreaktionen zwischen Spinell und den verwendeten Säuren beziehungsweise deren Reaktionsprodukte verursacht sein. Bei $LiMnRuO_4$ liegt also ein andersartiger Extraktionsmechanismus vor als für $LiMn_2O_4$.

Bei den innerhalb der Phase $Li_{1-y}MnRuO_4$ für $y > 0$ ablaufenden Oxidationsprozessen werden Elektronen aus der Spinellphase entfernt. Wie aus dem starken Anstieg der elektrischen Leitfähigkeit um etwa den Faktor 10^3 hervorgeht, nimmt die Mobilität der verbleibenden Elektronen mit steigendem y zu. Die Lithium-armen Spinelle $Li_{0,33}[MnRu]O_4$ und $Li_{0,05}[MnRu]O_4$ lassen sich in gleicher Weise wie $Li_{0,1}Mn_2O_4$ (32) als durch Einbau von Lithium stabilisierte neue Modifikationen des Oxids $Mn_{0,5}Ru_{0,5}O_2$ mit Spinellstruktur auffassen bzw. können bei Heranziehen der engen Verwandtschaft zur NaCl-Struktur als Ordnungsvariante vom NaCl-Typ ($\{\square_2\}_{16c}[MnRu]_{16d}O_4$) des Oxids $Mn_{0,25}Ru_{0,25}\square_{0,5}O$ angesehen werden, das im Falle von $Li_{0,05}MnRuO_4$ nur noch sehr kleine Mengen an Lithium enthält.

4. Spinellphasen im System $Li_{1+y}Mn_{1+x}Ru_{1-x}O_4$

4.1 Darstellung, Struktur und Analyse

Bei der Lithium Einlagerung wurde etwa 1 g eines Spinells aus dem System $LiMn_{1+x}Ru_{1-x}O_4$ (siehe unter 3.1) mit einem Überschuß von Butyl-Lithium in wasserfreiem Hexan unter Stickstoff drei Tage bei 60°C am Rückfluß gekocht. Die sorgfältig mit Hexan gewaschenen Präparate wurden anschließend im Vakuum getrocknet und unmittelbar danach röntgenographisch untersucht (vgl. 14.2.3).
Im kubischen Spinell $Li[MnRu]O_4$ erfolgt durch Umsetzung mit Butyl-Lithium eine Lithiumeinlagerung: $Li_{1+y}MnRuO_4$. Bei der Reaktion findet keine Farbänderung statt. Das unter den angewendeten Reaktionsbedingungen erhaltene schwarze Produkt besitzt nach der Lithium-Analyse die Zusammensetzung $Li_{1,67}MnRuO_4$ (Tabelle 8). Die Lithium-Einlagerung ist mit einer Änderung der Gittersymmetrie von kubisch nach tetragonal sowie einer Volumendilatation von ~3,8% verbunden (die in Tabelle 8 angeführten Gitterkonstanten (a_F, c_F) beziehen sich zum besseren Vergleich mit den Werten der kubischen Spinelle $LiMn_{1+x}Ru_{1-x}O_4$ (Tabelle 8) auf die flächenzentrierte Aufstellung der Raumgruppe D_{4h}^{19} und nicht auf die kleinere innenzentrierte Zelle D_{4h}^{19} - $I4_1/amd$ mit $a_I = a_F/\sqrt{2}$; $c_I = c_F$). Das Einlagerungsprodukt $Li_{1,67}MnRuO_4$ ist feuchtigkeitsempfindlich. Bei Behandlung mit H_2O geht der tetragonale Spinell unter Umkehr der Bildungsgleichung in heftiger Reaktion (Aufschäumen) wieder in die kubische Ausgangsverbindung über. Die Zählrohraufnahme von $Li_{1,67}MnRuO_4$ zeigt neben den Reflexen des tetragonalen Spinells bereits die Linien kleiner Anteile an Zersetzungsprodukten (Tabelle 9).
Intensitätsberechnungen an Pulverdaten von $Li_{1,67}MnRuO_4$ wurden in der Raumgruppe $I4_1/amd$ durchgeführt und die Kationenverteilung über die Lagen 4a, 8c und 8d variiert (siehe Tabelle 2); der Sauerstoff befindet sich in 16h (die verwendeten Positionen entsprechen in der Raumgruppe Fd3m (kubischer Spinell) den Lagen 8a, 16c, 16d und 32e). Für den Verteilungsvorschlag $\{Li_{1,67}\}_{8c}$ - $[MnRu]_{8d}O_4$ und x = 0,487; z = 0,253 sowie den isotropen Temperaturfaktoren $B_{Mn,Ru}$ = 1,5; B_{Li} = 1,0; B_O = 3,3 ergibt sich mit R` = 6,35% die beste Übereinstimmung($R` = \sum|I_o - I_c|/\sum I_c$). Wird statt

dessen von einer Kationenverteilung wie im kubischen Ausgangsspinell ausgegangen (Raumgruppe Fd3m: $(Li)_{8a}[MnRu]_{16d}O_4$) und das eingelagerte Lithium zur Besetzung der im Spinell freien Oktaederlücken (16c) verwendet ($(Li)_{4a}\{Li_{0,67}\}_{8c}[MnRu]_{8d}O_4$), liegt R` mit 10,6% deutlich höher (x = 0,487; z = 0,253; $B_{Li(4a,8c)}$ = 1,0; $B_{Mn,Ru(8d)}$ = 1,5; B_O = 3,3). Die beobachteten (I_o) und berechneten Intensitäten (I_c) zeigt Tabelle 10. Obwohl die Lokalisierung des schwach streuenden Lithiums mit röntgenographischen Methoden nur ungenau möglich ist, spricht die relativ große Differenz zwischen den für die beiden Verteilungsvorschläge erhaltenen R`- Werte dafür, daß sich das Lithium im Einlagerungsprodukt $Li_{1,67}MnRuO_4$ zum überwiegenden Teil in den Oktaederlücken 8c befindet. Damit hat während des Einlagerungsprozesses eine Lithium-Wanderung von den Tetraederlücken (8a (Fd3m) bzw. 4a ($I4_1/amd$)) nach den über eine gemeinsame Fläche verknüpften Oktaederpositionen (16c (Fd3m) bzw. 8c ($I4_1/amd$)) stattgefunden. Bei einer weiteren Rechnung wurde zusätzlich eine Kationenwanderung von 8d nach 8c berücksichtigt (Verteilungsvorschlag: $\{Li_{1,67}Mn_{0,2}\}_{8c}[Mn_{0,8}Ru\,\square_{0,2}]_{8d}O_4$; Tabelle 10; Parameter wie das vorangehende Modell). Die Übereinstimmung ist mit R` = 17,93% jedoch deutlich schlechter, so daß eine Kationenwanderung 8d ⟶ 8c auszuschließen ist. Damit bleibt das im Ausgangsspinell vorhandene $[MnRu]O_4$-Oktaedergerüst auch nach der Lithium-Einlagerung vollständig erhalten.

In die Ru-ärmeren Spinelle des Systems $LiMn_{1+x}Ru_{1-x}O_4$ läßt sich für ($0,25 \leq x \leq 0,75$) durch Behandlung mit Butyl-Lithium ebenfalls Lithium einlagern ($Li_{1+y}Mn_{1+x}Ru_{1-x}O_4$). Die unter den verwendeten Bedingungen erzielte Lithium-Aufnahme liegt nach der analytischen Untersuchung bei jeweils $y \sim 0,7$ (Tabelle 8). Die Farbe der eingelagerten Produkte bleibt schwarz. In allen Fällen ist die Lithium-Einlagerung mit einer Änderung der Gittersymmetrie von kubisch nach tetragonal sowie einer Volumendilatation verbunden. Abb. 6 zeigt die Abhängigkeit der Gitterkonstanten von x (Tabelle 8). In Abb. 7 sind die Zählrohrdiagramme eines Einlagerungsprodukts sowie des entsprechenden Ausgangsspinells am Beispiel von $Li_{1,69}Mn_{1,25}Ru_{0,75}O_4$ und $LiMn_{1,25}Ru_{0,75}O_4$ gegenübergestellt.

TABELLE 8

Gitterkonstanten (Å; ± 0,005), Zellvolumina (V[Å^3]) sowie Lithium-Gehalt (1+y) für die Systeme $Li_{1+y}Mn_{1+x}Ru_{1-x}O_4$ und $LiMn_{1+x}Ru_{1-x}O_4$

	$Li_{1+y}Mn_{1+x}Ru_{1-x}O_4$					$LiMn_{1+x}Ru_{1-x}O_4$	
X	a	c	c/a	V	(1+y)	a	V
0	8,198	8,786	1,071	590,48	1,67	8,297	571,17
0,25	8,172	8,860	1,084	591,68	1,69	8,285	568,69
0,5	8,135	8,919	1,096	590,24	-	8,275	566,64
0,75	8,095	9,068	1,120	594,22	1,76	8,260	563,56
1,0 (18)	8,007[a]	9,274(4)	1,158	594,58	2,0	8,245(1)(18)	560,50
(34)	7,991(1)	9,242(2)	1,157	590,16	2,0		

[a] Wert aus a = 5,662(2) Å für $I4_1/amd$ umgerechnet

Tabelle 9 Röntgeninterferenzen von $Li_{1,67}MnRuO_4$
Zählrohraufnahme mit CuK_α-Strahlung
tetragonal: a = 8,198 Å; c = 8,790 Å; c/a = 1,071
Raumgruppe $F4_1/ddm$

Int.	2ϑ	$\sin^2\vartheta \cdot 10^4$ gef.	ber.	hkl
sst	18,33	254	254	111
ss	30,04	672	–	*
sss	31,95	757	–	*
s	33,56	833	–	*
ms	34,28	868	869	113
m	36,15	963	961	311
st	37,19	1017	1015	222
ms	41,10	1232	1230	004
st	44,12	1410	1414	400
s	46,78	1576	1576	313
ss	48,20	1667	1668	331
sss	49,50	1753	–	*
sss	52,45	1953	–	*
ms	54,50	2096	2099	115
ss	57,08	2282	2284	333
ss	58,35	2376	2375	511
ms	61,90	2645	2645	404
ss	63,92	2808	2807	135
s	64,23	2826	2829	440
ss	66,34	2993	2991	513
sss	67,43	3081	3083	531
s	72,24	3474	3476	226
sss	74,98	3704	3699	533
ss	76,60	3841	3844	622
ss	79,18	4061	4060	444

* Verunreinigungen

TABELLE 10

Beobachtete (I_o) und berechnete Intensitäten (I_c) für $Li_{1,67}MnRuO_4$

hkl	$\{Li_{1,67}\}_{8c}[MnRu]_{8d}O_4$		$(Li)_{4a}\{Li_{0,67}\}_{8c}[MnRu]_{8d}O_4$		$\{Li_{1,67}Mn_{0,2}\}_{8c}[Mn_{0,8}Ru\square_{0,2}]_{8d}O_4$	
	I_o	I_c	I_o	I_c	I_o	I_c
101	1005,5	1000,0	1029,8	1000,0	1149,0	1000,0
112	0	0	0	1,4	0	0
200	0	0	0	0,7	0	0
103	168,4	175,3	172,4	211,6	192,4	173,8
211	280,6	277,9	287,4	337,7	320,7	272,1
202	304,7	273,0	312,0	254,6	348,2	373,5
004	210,1	221,0	215,1	206,8	240,1	301,8
220	344,8	338,3	353,1	315,8	394,0	462,1
213	109,1	113,2	111,7	113,0	124,6	109,8
301	56,1	47,8	57,5	47,6	64,1	45,8
204	0	0	0	0,2	0	0
312	0	0	0	0,4	0	0
105	20,8	40,4	21,4	48,8	23,8	40,7
303	33,7	24,9	34,5	30,9	38,5	23,8
321	72,2	65,6	73,9	79,1	82,5	66,6
224	166,8	180,1	170,8	185,5	190,6	246,7
215	52,9	39,7	54,2	39,7	60,5	39,4
400	78,6	76,7	80,5	79,0	89,8	105,2

Fortsetzung der Tabelle 10

hkl	I_o	I_c	I_o	I_c	I_o	I_c
323	33,7	38,1	34,5	38,1	38,5	38,4
314	0	0	0	0	0	0
411	28,9	34,0	29,6	34,0	33,0	34,0
116	0	0	0	0,1	0	0
402	0	0	0	0	0	0
206	33,7	37,4	34,5	35,3	38,5	51,6
332	0	0	0	0,1	0	0
305	20,8	11,2	21,4	13,8	23,8	11,0
420	0	0	0	0,1	0	0
413	27,3	22,0	27,9	27,0	31,2	21,9
422	46,5	62,8	47,6	59,4	53,1	86,7
107	0	9,2	0	9,2	0	9,1
404	59,3	65,9	60,8	60,8	67,8	90,6
	R` = 6,35%		R` = 10,58%		R` = 17,93%	

Die unter (18,34) für $Li_{1+y}Mn_2O_4$ (y = 1) angeführten Werte schließen an die hier erhaltenen Daten an. Aus Abb. 6 geht hervor, daß die tetragonale Deformation mit sinkendem Ru-Gehalt kontinuierlich wächst (c/a = 1,07 (x = 0); 1,16 (x = 1)). Die bei der Lithium-Einlagerung eintretende Volumendilatation nimmt mit fallendem Ruthenium-Anteil gleichfalls zu (Tabelle 8).
Ebenso wie $Li_{1,67}MnRuO_4$ sind alle Einlagerungsverbindungen der Reihe $Li_{1+y}Mn_{1+x}Ru_{1-x}O_4$ (x < 1) feuchtigkeitsempfindlich und wandeln sich bei Kontakt mit H_2O unter Aufschäumen in die entsprechenden Ausgangsspinelle $LiMn_{1+x}Ru_{1-x}O_4$ um.

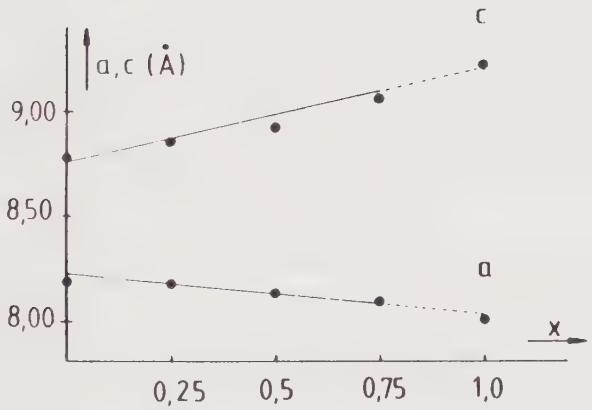
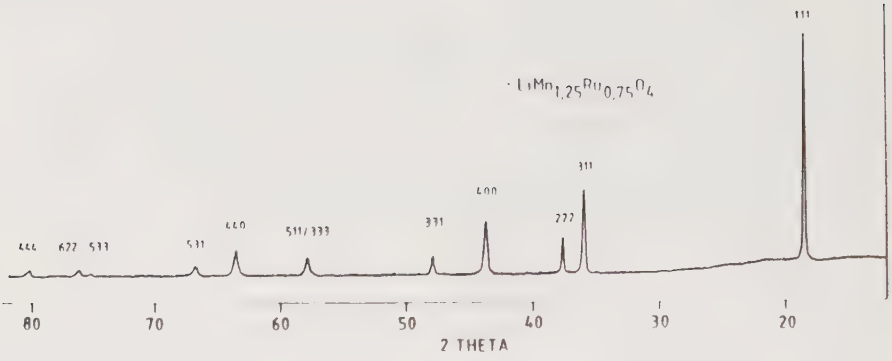


Abb. 6: Abhängigkeit der Gitterkonstanten von x im System $Li_{1+y}Mn_{1+x}Ru_{1-x}O_4$ (Werte für x = 1 entnommen aus (34)).



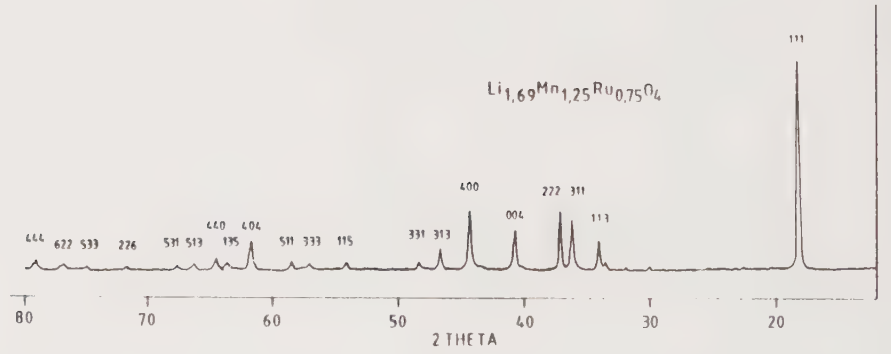


Abb. 7: Zählrohraufnahmen für $LiMn_{1,25}Ru_{0,75}O_4$ und $Li_{1,69}Mn_{1,25}Ru_{0,75}O_4$

4.2 Diskussion

Im kubischen Spinell $Li[MnRu]O_4$ läßt sich unter den verwendeten Reaktionsbedingungen etwa 70% Lithium einlagern: $Li_{1,7}MnRuO_4$. Das Einlagerungsprodukt weist eine tetragonale Gitterdeformation auf. Der c/a-Wert von 1,07 liegt nahe bei den für einige Spinelle $A^{2+}[B^{3+}Mn^{3+}]O_4$ mit einem Mn^{3+} pro Oktaederplatz beobachteten Achsenverhältnissen c/a = 1,05 ($Mn^{2+}[Cr^{3+}Mn^{3+}]O_4$; $Zn^{2+}[Ga^{3+}Mn^{3+}]O_4$ (35) bzw. 1,04 ($Zn^{2+}[Cr^{3+}Mn^{3+}]O_4$ (35). Die dort auftretende tetragonale Deformation ist auf einen kooperativen Jahn-Teller-Effekt des oktaedrischen $Mn^{3+}(t_2^3e^1)$ zurückzuführen. Im $Li_{1,67}[MnRu]O_4$ wird das Spinell-typische Oktaederteilgitter je zur Hälfte mit Mangan und Ruthenium besetzt. Die beobachtete tetragonale Deformation (c/a = 1,07) spricht für das Vorliegen von lokalisierten Mn^{3+} $(t_2^3e^1)$.

Im System $Li_{1+y}Mn_{1+x}Ru_{1-x}O_4$ ($x \leq 0,75$) bleibt der eingelagerte Lithium-Anteil mit $y \sim 0,7$ etwa konstant. Die tetragonale Gitterdeformation nimmt mit sinkendem Ruthenium-Gehalt kontinuierlich zu. Ein derartiger Gang ist bei einem Anstieg des Gehalts an lokalisierten Mn^{3+} zu erwarten. Wird das oktaedrische Spinellgerüst ausschließlich von Mn^{3+} $(t_2^3e^1)$ besetzt, liegt c/a bei 1,16; ein typisches Beispiel hierfür ist $Li_2[Mn_2^{3+}]O_4$, das Lithium-Einlagerungsprodukt von $Li[Mn]_2O_4$ (18,34) sowie Mn_3O_4 mit einem c/a = 1,16 (36).

Wie am Beispiel von $Li_{1,67}[MnRu]O_4$ gezeigt wurde, bleibt das im Ausgangsspinell $Li[MnRu]O_4$ vorhandene $[MnRu]O_4$-Oktaedergerüst erhalten. Bei der Lithium-Einlagerung wird diese Wirtsmatrix reduziert (die mittlere Oxidationsstufe von Mangan und Ruthenium beträgt +3,2 gegenüber +3,5 für $Li[MnRu]O_4$). Aus der aufgrund eines kooperativen Jahn-Teller-Effekts von Mn^{3+} auftretende tetragonale Deformation folgt, daß die bei der Einlagerung stattfindende Ladungskompensation zur Bildung von lokalisierten Mn^{3+} führt. Bei der Lithium-Einlagerung in die $[MnRu]O_4$-Wirtsmatrix wird das hinzukommende Lithium auf die freien Oktaederpositionen 8c ($I4_1/amd$) eingebaut. Die Ergebnisse der Intensitätsberechnungen liefern weiter starke Hinweise dafür, daß das im Ausgangsspinell $Li[MnRu]O_4$ vorhandene Lithium seine ursprünglichen Tetraederplätze verläßt und ebenfalls nach 8c wandert, was zu einer

85%igen Besetzung der 8c-Positionen führt. Das Einlagerungsprodukt $\{Li_{1,7}\}_{8c}[MnRu]_{8d}O_4$ läßt sich damit als tetragonal deformierte Ordnungsvariante vom NaCl-Typ ($Li_{0,43}\square_{0,07}Mn_{0,25}Ru_{0,25}O$ auffassen. Eine der hier beobachtete Lithium-Wanderung entsprechende Kationenwanderung während der Lithium-Einlagerung wird auch bei anderen Spinellen gefunden ($(Mn)_{4a}[Mn_2^{3+}]_{8d}O_4 \xrightarrow{+Li} \{LiMn\}_{8c}[Mn_2]_{8d}O_4$ (Raumgruppe $I4_1/amd$ (36); $(Fe)_{8a}[Fe_2]_{16d}O_4 \xrightarrow{+Li} \{LiFe\}_{16c}[Fe_2]_{16d}O_4$ (Raumgruppe Fd3m (22)). Bei der Lithium-Einlagerung in $Li[Mn_2]O_4$ findet eine partielle (36) oder vollständige (34) Lithium-Wanderung nach 8c statt.

Für $Li_{1+y}[MnRu]O_4$ läßt sich der Gehalt an Lithium-Gastionen in de $[MnRu]O_4$-Wirtsmatrix durch chemische Lithium- Ein- und Auslagerun in weiten Grenzen verändern. Die erhaltenen Lithium-reichsten und Lithium-ärmsten Verbindungen haben die Zusammensetzung $Li_{1,67}[MnRu]O_4$ und $Li_{0,05}[MnRu]O_4$ (s. unter 3.).

5. System $Li_{1-x-y}Cu_xMnRuO_4$

5.1 Darstellung, Struktur und Analyse

5.1.1 System $Li_{1-x}Cu_xMnRuO_4$

Zur Darstellung der Spinelle im System $Li_{1-x}Cu_xMnRuO_4$ wurde das in einer Achatreibschale innig verriebene stöchiometrische Gemisch aus Li_2CO_3, Mn-, Cu- und Ru-Pulver (1/100 molare Ansätze) an der Luft in Schiffchen aus Sinterkorund (vgl. 14.2) zunächst 2-3 Tage bei Temperaturen von 800 - 850°C und bis zur vollständigen Umsetzung mehrmals bei Temperaturen bis maximal 1200°C erhitzt. Zwischen den einzelnen Glühphasen wurde erneut fein verrieben und der Reaktionsfortgang röntgenographisch und gravimetrisch verfolgt.

Im kubischen Spinell $LiMnRuO_4$ läßt sich eine Substitution von Lithium durch Kupfer vornehmen: $Li_{1-x}Cu_xMnRuO_4$. Präparate mit $x \leq 0{,}65$ sind röntgenographisch einheitlich und kristallisieren in einer kubischen Spinellstruktur, wobei die Gitterkonstante mit steigendem x linear anwächst (Tab.11). Die Analysendaten und Pyknometerdichten stehen in Übereinstimmmung mit den berechneten Werten (Tab. 11).

Versuche zur Darstellung der Kupfer-reichen Verbindungen mit x = 0,75 und x = 1,0 führten zu stark gesinterten Produkten, welche oberhalb von 1000°C schmolzen. Beide Präparate enthalten als Hauptprodukt einen kubischen Spinell, dessen Gitterkonstante a = 8,403 Å (x = 0,75) bzw. 8,413 Å (x = 1,0) sich an die für $0 \leq x \leq 0{,}65$ erhaltene Reihe anfügt. Für x = 0,75 treten auf der Zählrohraufnahme zusätzlich zwei sehr schwache Reflexe bei 2ϑ = 32,15° und 36,3° auf, während das mit x = 1,0 erhaltene Präparat stärker verunreinigt ist.

Für $Li_{0,5}Cu_{0,5}MnRuO_4$ wurden Intensitätsberechnungen an Pulverdaten (Raumgruppe Fd3m; allgemeine Formel $A[B_2]O_4$ mit A in 8a, B in 16d und O in 32e) durchgeführt und die Kationenverteilung über die Positionen 8a und 16d variiert (aufgrund der geringen Differenz im Streuvermögen zwischen Kupfer und Mangan kann zwischen beiden Atomsorten nicht unterschieden werden; im folgenden wurde zur Besetzung von 8a stets das Kupfer verwendet). Der

Verteilungsvorschlag $Li_{0,5}Cu_{0,5}[MnRu]O_4$ liefert mit x = 0,735 und einem isotropen Temperaturfaktor von $B_{Li,Cu(8a)} = 0$, $B_{Mn,Ru(16d)} = 1,9$ sowie $B_O = 3,0$ mit R` = 8,48% den niedrigsten R`-Wert ($R` = \sum |I_o - I_c| / \sum I_c$). Die beobachteten und berechneten Intensitäten (I_c) sind in Tabelle 12 gegenübergestellt.

5.1.2. System $Li_{1-x-y}Cu_xMnRuO_4$

Am Beispiel von $Li_{0,5}Cu_{0,5}MnRuO_4$ wurde das Verhalten gegenüber Laugen, Säuren und Oxidationsmitteln untersucht. Während kein Angriff durch kalte oder heiße 30%ige KOH feststellbar ist, führt das Kochen mit Königswasser zu einer partiellen Lösung des Spinells; erkennbar an einer Braunfärbung der Extraktionsflüssigkeit. Der Rückstand besteht aus einem einheitlichen kubischen Spinell, dessen Gitterkonstante mit a = 8,312 Å gegenüber dem eingesetzten Spinell (a = 8,348 Å) deutlich zurückgegangen ist. Die nach der Extraktion erhaltene Zählrohraufnahme zeigt eine geänderte Intensitätsabfolge, wobei die Reflexe hhh ungewöhnlich intensiv ausfallen. Durch Verreiben des Extraktionsprodukts läßt sich die strukturtypische Intensitätsabfolge wieder herstellen. Die Lithium-Analyse des Rückstands ergab für den extrahierten Spinell eine Abnahme des Lithium-Gehalts auf etwa die Hälfte des ursprünglichen Werts ($Li_{0,22}Cu_{0,5}MnRuO_4$). Die Pyknometerdichte und der mittlere Oxidationsgrad liegen nahe bei den berechneten Werten (Tabelle 11).

Bei Verwendung einer heißen wässrigen Lösung von $K_2S_2O_8$ als Extraktionsmittel tritt - im Gegensatz zu den Ergebnissen mit Königswasser - keine partielle Lösung des Spinells ein; die überstehende Flüssigkeit bleibt farblos. Auf der Zählrohraufnahme des röntgenographisch einheitlichen Produkts treten die bei der Königswasser-Behandlung beobachteten Änderungen in der Verteilung der Reflexintensitäten nicht auf, sowohl unmittelbar nach der Extraktion als auch nach anschließendem Verreiben wird dieselbe, für einen Spinell typische Intensitätsabfolge beobachtet. Die Gitterkonstante des erhaltenen Spinells hat mit a=8,301 Å gegenüber der eingesetzten Verbindung (8,348 Å) sowie dem mit Königswasser erhaltenen Spinell (8,312 Å) abgenommen.

TABELLE 11

Gitterkonstanten (Å; ± 0,005), Dichtewerte ($g \cdot cm^{-3}$; ± 0,05), mittlerer Oxidationsgrad ($\overline{Ox}$), Li-Gehalt (%) und spezifische Widerstände ρ (Ω cm; Zweipunkt- bzw. Vierpunkt-Methode) im System $Li_{1-x-y}Cu_xMnRuO_4$

x bzw. 0,5-y	a	Dichte		Li%[a]		$\overline{Ox}$[b]		ρ_{298K}		ρ_{77K}
		gef.	ber.	gef.	ber.	gef.	ber.	2-Punkt	4-Punkt	2-Punkt
$Li_{1-x}Cu_xMnRuO_4$										
0	8,297	5,16	5,277	3,00(S)	3,06	3,54	+3,50	$1,5 \cdot 10^3$	$2,8 \cdot 10^1$	$>10^6$
0,25	8,319	-	5,562	-	-	3,24	+3,22	$5,5 \cdot 10^1$		$>10^6$
0,5	8,348	5,80	5,827	1,40(R)	1,38	3,00	+3,00	2,9	$3,1 \cdot 10^{-1}$	9,4
0,65	8,372	5,93	6,032	0,86(R)	0,91	2,86	+2,88	$1,3 \cdot 10^{-1}$		9,4
$Li_{0,5-y}Cu_{0,5}MnRuO_4$[c]										
0,22 (Königswasser)	8,312	5,77	5,858	0,60(R)	-	3,07	+3,11	$8,1 \cdot 10^{-2}$	$2,9 \cdot 10^{-2}$	$5,0 \cdot 10^{-1}$
0,15 ($K_2S_2O_8$)	8,301	-	5,870	0,42(R)	-	-	+3,14	-	-	-

[a] S = Schmelze wie unter (14.5.2) beschrieben; R = Rückstand in HBr (48%) aufgelöst

[b] unter Berücksichtigung aller Kationen außer Lithium

[c] Entnahmemittel in Klammern

TABELLE 12

Beobachtete (I_o) und berechnete Intensitäten (I_c) für $Li_{0,5}Cu_{0,5}MnRuO_4$ und $Li_{0,22}Cu_{0,5}MnRuO_4$

hkl	$(Li_{0,5}Cu_{0,5})_{8a}[MnRu]_{16d}O_4$		$(Li_{0,22}Cu_{0,5})_{8a}[MnRu]_{16d}O_4$		$(Li_{0,22}Cu_{0,4})_{8a}\{Cu_{0,1}\}_{16c}[MnRu]_{16d}O$	
	I_o	I_c	I_o	I_c	I_o	I_c
111	813,6	815,2	743,5	843,3	822,9	1000,0
220	107,9	116,6	109,0	105,3	120,6	80,6
311	1054,0	1000,0	1002,0	1000,0	1109,1	965,6
222	247,9	273,1	325,8	285,5	360,6	369,8
400	365,2	389,2	445,4	429,6	493,0	566,2
331	79,5	58,2	84,4	71,3	93,4	86,7
422	24,6	33,8	33,1	29,7	36,7	21,5
511		276,6		296,5		292,8
333	327,4	46,4	403,8	48,8	446,9	45,2
440	384,1	364,0	416,6	405,1	461,1	461,7
531	77,6	63,3	85,5	86,1	94,6	102,9
442	0	0,4	0	0,4	0	0,5
620	0	11,3	0	9,6	0	6,7
533	79,5	76,8	72,6	87,2	80,4	83,8
622	66,2	94,4	89,7	118,1	99,3	150,2
444	66,2	35,9	83,3	50,5	92,2	68,7
551		18,7		28,5		33,9
711	39,7	6,6	55,5	11,2	61,5	13,6
642	0	17,7	0	16,2	0	12,5
553		47,6		58,3		56,8
731	75,7	63,2	106,8	75,8	118,2	70,9

Die Lithium-Analyse des Rückstands ergibt die Zusammensetzung $Li_{0,15}Cu_{0,5}MnRuO_4$. In der Reihe $Li_{0,5-y}Cu_{0,5}MnRuO_4$ besteht ebenso wie in den Systemen $Li_{1-y}MnRuO_4$ (vgl.3.) sowie $Li_{1-y}Mn_2O_4$ (36) eine lineare Beziehung zwischen dem Lithium-Gehalt und der Gitterkonstante des Spinells.

Am Beispiel von $Li_{0,22}Cu_{0,5}MnRuO_4$ wurden Intensitätsberechnungen an Pulverdaten durchgeführt (Raumgruppe Fd3m; $A[B_2]O_4$ mit A in 8a, B in 16d und O in 32e) und die Kationenverteilung über die Positionen 8a und 16d variiert. Die Möglichkeit einer Kationenwanderung von 8a nach 16c wurde ebenfalls miteinbezogen(s. u. 2). Die Rechnungen ergaben, daß eine Besetzung von 16c durch Cu, Mn oder Ru auszuschließen ist. Mit einem R' = 9,70% lieferte der Verteilungsvorschlag $Li_{0,22}Cu_{0,5}[MnRu]O_4$ (x = 0,735; $B_{i_{Li,Cu(8a)}}$ = 0; $B_{Mn,Ru(16d)}$ = 1,1; B_O = 2,2) die beste Übereinstimmung. Die berechneten (I_c) und beobachteten (I_o) Intensitäten zeigt Tabelle 12.

Die Lithium-Extraktionsprodukte $Li_{0,5-y}Cu_{0,5}MnRuO_4$ zeigen eine geringe thermische Stabilität und zersetzen sich an der Luft bei Erhitzen auf Temperaturen $\geq 300^oC$.

5.2. Schwingungsspektren und elektrische Leitfähigkeit

Die IR-Spektren einiger Spinelle aus dem System $Li_{1-x}Cu_xMnRuO_4$ zeigt Abb. 8 gemeinsam mit den Spektren der Li-extrahierten Spinellen $Li_{0,33}MnRuO_4$ und $Li_{0,22}Cu_{0,5}MnRuO_4$. Im IR-Spektrum von $LiMnRuO_4$ sind die 4 für einen Spinell $A[B_2]O_4$ zu erwartenden IR-aktiven Frequenzen ν_1 bis ν_4 nur unvollständig aufgelöst, da eine Überlagerung durch eine kontinuierliche Absorption stattfindet (vgl.3.3).

Die Substitution des edelgaskonfigurierten Lithiums durch Kupfer führt zu einem weiteren Rückgang der Bandenstrukturierung mit einer gegenüber x = 0 verstärkten Überlagerung durch eine kontinuierliche Absorption, woran ein Anstieg der Zahl an freien Elektronen zu erkennen ist.

Damit übereinstimmend sind die Ergebnisse der Leitfähigkeitsuntersuchungen. Im System $Li_{1-x}Cu_xMnRuO_4$ führt der Ersatz des Li durch Cu zu einer Abnahme der spezifischen Widerstände (Tab. 11).

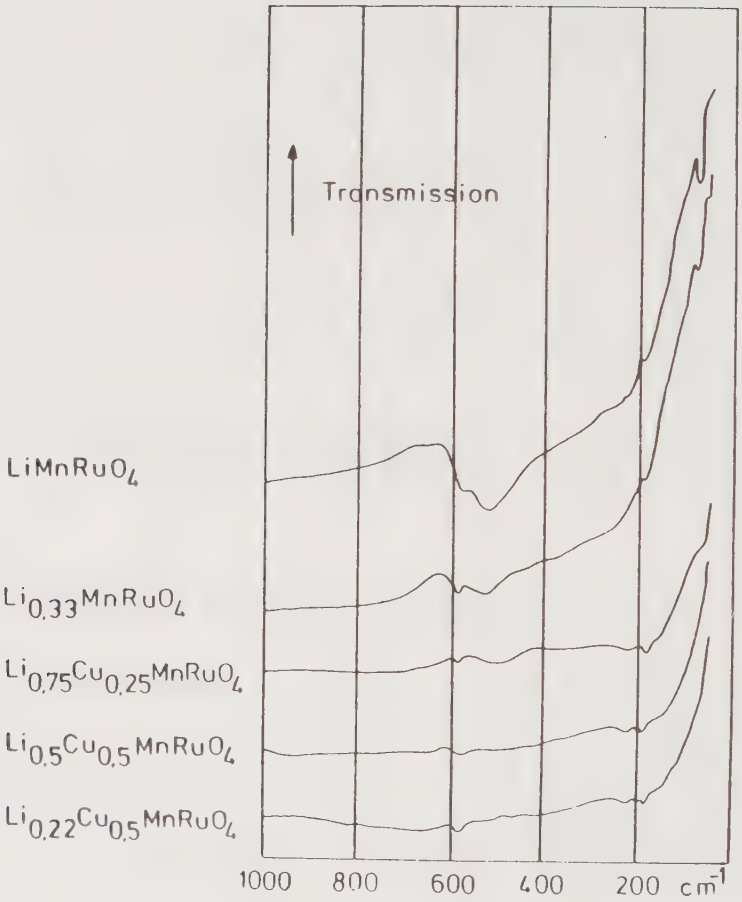


Abb. 8: IR-Spektren aus dem System $Li_{1-y-x}Cu_xMnRuO_4$ (zur besseren Übersicht wurde der Ordinatenmaßstab gegeneinander verschoben).

Wie aus den beobachteten negativen Temperaturkoeffizienten hervorgeht, gehören alle Spinelle zu den Halbleitern. Mit steigendem Kupfer-Gehalt geht die zunächst vorhandene starke Temperaturabhängigkeit von ς deutlich zurück.
Bei dem reinen Li-Spinell $LiMnRuO_4$ ist die Lithium-Extraktion mit einem Anstieg der elektrischen Leitfähigkeit verbunden (vgl 3.); für $Li_{0,33}[MnRu]O_4$ liegt beispielsweise ς_{298K} bei $4,3 \cdot 10^{-1}\ \Omega cm$ (Vierpunkt-Methode). Entsprechend ist im IR-Spektrum die Bandenstrukturierung erneut zurückgegangen. Für die Kupfer-haltigen Spinelle führt die Lithium-Extraktion ebenfalls zu einem Leitfähigkeitsanstieg (Tabelle 11). Das am Beispiel von $Li_{0,22}Cu_{0,5}MnRuO_4$ abgebildete, nahezu strukturlose IR-Spektrum zeigt, daß bereits eine hohe Konzentration an delokalisierten Elektronen vorliegt.

5.3 Diskussion

Im System $Li_{1-x}Cu_xMnRuO_4$ lassen sich für $0 \leq x \leq 0,65$ einheitliche, kubische Spinelle erhalten. Es tritt kein Sauerstoffdefizit auf. Die Gitterkonstante wächst linear mit steigendem x. Für x = 0 besetzt das Lithium die Positionen 8a, während die Oktaederplätze (16d) von Mangan und Ruthenium belegt werden: $Li[MnRu]O_4$. In den Kupfer-haltigen Spinellen läßt sich aufgrund der geringen Differenz im Streuvermögen zwischen Kupfer und Mangan nicht unterscheiden, so daß die Kationenverteilung allein mit $Li_{1-x}(Cu,Mn)_x[(Cu,Mn)_{1,0}Ru_{1,0}]O_4$ angegeben werden kann, wobei das Verhältnis von Cu:Mn insgesamt bei x:1 liegen muß. Hinweise auf eine Verteilung zwischen Kupfer und Mangan liefert ein Vergleich der an $Li_{0,5}Cu_{0,5}MnRuO_4$ bestimmten Metall-Sauerstoff-Abstände für die 8a- und 16d-Positionen mit den entsprechenden Werten einiger Lithium-haltiger Spinelle (Tabelle 13). In allen Lithium-Spinellen LiX_2O_4 sind - unabhängig von der Kationenverteilung - die Oktaederlücken stärker geweitet als die Tetraederlücken. Für $Li_{0,5}Cu_{0,5}MnRuO_4$ liegt jedoch der umgekehrte Fall vor. Mit einer ungewöhnlich starken Weitung der Tetraederlücken ist stets dann zu rechnen, wenn sich in diesen Positionen ein Jahn Teller-Ion befindet. Ein Beispiel hierfür stellt der Spinell $CuCrMnO_4$ dar, in welchem die Tetraederlücken etwa zur Hälfte mit Cu^{2+} besetzt

sind ((38) und Tabelle 13). Aus der Untersuchung von $CuCrMnO_4$ geht ebenso wie für Mn_3O_4 hervor, daß das im System $Li_{1-x}Cu_xMnRuO_4$ neben Cu^{2+} ebenfalls zu diskutierende Jahn Teller-Ion Mn^{3+} stets die Oktaederpositionen belegt. Werden diese Ergebnisse auf $Li_{0,5}Cu_{0,5}MnRuO_4$ übertragen, sollte die tetraedrische Weitung dort auf eine Besetzung der Lage 8a durch Cu^{2+} zurückzuführen sein.

Wie am Beispiel von $Li_{0,5}Cu_{0,5}MnRuO_4$ gezeigt wurde, sind die Kupfer-haltigen Spinelle - ebenso wie $Li[MnRu]O_4$ - einer chemischen Lithium-Extraktion zugänglich. Bei Verwendung von $K_2S_2O_8$ als Extraktionsmittel läßt sich etwa 3/4 des Lithiums herauslösen ($Li_{0,15}Cu_{0,5}MnRuO_4$), ohne daß weitere Gitterbestandteile angegriffen werden. Es liegt also ein gleichartiger Extraktionsmechanismus wie für $Li[MnRu]O_4$ vor, bei dem die zurückbleibende Wirtsmatrix Elektronen abgibt, ohne in ihrer Zusammensetzung verändert zu werden (vgl. 3.) Dagegen schlägt Hunter (32) für die Lithium-Extraktion bei $Li[Mn_2]O_4$ einen Mechanismus vor, der eine partielle Lösung der Matrix beinhaltet.

Eine Lithium-Extraktion gelingt bei $Li_{0,5}Cu_{0,5}MnRuO_4$ beispielsweise auch durch Kochen mit Königswasser. Im Gegensatz zur $K_2S_2O_8$-Extraktion geht hier ein Teil des Spinells in Lösung. Wie aus den beobachteten Intensitätsänderungen hervorgeht, erfolgt dabei ein unterschiedlich starker Angriff auf einzelne Kristallflächen, wobei die Oktaederflächen am wenigsten beziehungsweise gar nicht angegriffen werden. Da durch die Verwendung von $K_2S_2O_8$ als Extraktionsmittel der Nachweis erbracht wurde, daß die Oxidation der zurückbleibenden Wirtsmatrix ohne Lösung der an ihrem Aufbau beteiligten Ionen erfolgt, stehen die bei Verwendung von Königswasser beobachteten Lösungsvorgänge mit dem reinen Extraktionsprozess in keiner unmittelbaren Beziehung, sondern sind auf Nebenreaktionen zurückzuführen.

Bei der Lithium-Extraktion tritt stets eine Gitterkontraktion ein, die mit sinkendem y linear zunimmt. Für $Li_{0,15}Cu_{0,5}MnRuO_4$ beträgt die Volumenkontraktion etwa 1,7% gegenüber $Li_{0,5}Cu_{0,5}MnRuO_4$. Ein Vergleich der Metall-Sauerstoff-Abstände einiger Lithium-extrahierten Verbindungen mit den an $Li_{0,22}Cu_{0,5}MnRuO_4$ bestimmten Werten (Tabelle 14) ergibt, daß mit Ausnahme der Kupfer-haltigen Verbindung die A(8a)-O- gegenüber den B(16d)-O-Abständen kleiner ausfallen. Dagegen sind bei $Li_{0,22}Cu_{0,5}MnRuO_4$

TABELLE 13

A(8a)-O- und B(16d)-O- Abstände (Å) in Spinellen $A[B_2]O_4$

Zusammensetzung		Kationenverteilung	A(8a)-O	B(16d)-O
$Li_{0,5}Cu_{0,5}MnRuO_4$			2,02	1,97
$LiMnRuO_4$		$(Li)_{8a}[MnRu]_{16d}O_4$	1,93	2,00
$LiFeRuO_4$		$(Li_{0,8}Fe_{0,2})_{8a}[Li_{0,2}Fe_{0,8}Ru]_{16d}O_4$	1,96	2,09
$LiMnRu_{0,5}Ti_{0,5}O_4$		$(Li_{0,95}Ti_{0,05})_{8a}[Li_{0,05}MnRu_{0,5}Ti_{0,45}]_{16d}O_4$	1,83	2,06
$LiMnTiO_4$		$(Li_{0,75}Ti_{0,25})_{8a}[Li_{0,25}MnTi_{0,75}]_{16d}O_4$	1,89	2,05
$LiCoTiO_4$	(37)	$(Li_{1/3}Co_{2/3})_{8a}[Li_{2/3}Co_{1/3}Ti]_{16d}O_4$	1,95	2,03
$LiCoGeO_4$	(37)	$(Li_{1/3}Ge_{2/3})_{8a}[Li_{2/3}CoGe_{1/3}]_{16d}O_4$	1,76	2,10
$LiMn_2O_4$	(34)	$(Li)_{8a}[Mn_2]_{16d}O_4$	1,94	1,97
$CuCrMnO_4$	(38)	$(Cu^{2+}_{0,54}Cu^{+}_{0,23}Mn^{2+}_{0,23})_{8a}$ $[Cu^{2+}_{0,15}Cu^{+}_{0,08}Cr^{3+}Mn^{3+}_{0,23}Mn^{4+}_{0,54}]_{16d}O_4$	1,99	1,98

TABELLE 14

A(8a)-O- und B(16d)-O-Abstände (Å) der Spinelle $A_{1-y}B_2O_4$

Zusammensetzung	Kationenverteilung	A(8a)-O	B(16d)-O
$Li_{0,22}Cu_{0,5}MnRuO_4$		2,02	1,96
$Li_{0,33}MnRuO_4$ (s.u.3)	$(Li_{0,33})_{8a}[MnRu]_{16d}O_4$	1,80	2,03
$Li_{0,5}FeRuO_4$	$(Li_{0,3}Fe_{0,2})_{8a}[Li_{0,2}Fe_{0,8}Ru]_{16d}O_4$	1,92	2,02
$Li_{0,25}MnTiO_4$ (s.u.7)	$\{Ti_{0,25}\}_{16c}[Li_{0,25}MnTi_{0,75}]_{16d}O_4$	–	2,08

die Tetraederlücken stärker geweitet. Ebenso wie für den Kupfer-haltigen Spinell mit vollem Lithium-Gehalt $Li_{0,5}Cu_{0,5}MnRuO_4$, der ebenfalls geweitete Tetraederlücken aufweist, sollte in $Li_{0,22}Cu_{0,5}MnRuO_4$ tetraedrisch koordiniertes Cu^{2+} vorliegen (siehe oben).

In $Li[MnRu]O_4$ liegt die mittlere Oxidationsstufe von Mangan und Ruthenium bei +3,5 und erhöht sich im Lithium-Extraktionsprodukt $Li_{0,05}[MnRu]O_4$ auf praktisch +4,0. Bei $Li_{0,5}Cu_{0,5}MnRuO_4$ (mittlere Oxidationsstufe von Kupfer, Mangan und Ruthenium: +3,0) beträgt dieser Wert nach der Extraktion für $Li_{0,15}Cu_{0,5}MnRuO_4$ +3,14. In beiden Fällen steigt die spezifische Leitfähigkeit nach der Extraktion an; insgesamt besitzen die Kupfer-haltigen Verbindungen die kleineren spezifischen Widerstände. Die geringe thermische Stabilität der Extraktionsprodukte zeigt, daß derartige Verbindungen nicht über eine konventionelle Festkörperreaktion zugänglich sind.

6. System $Li_{1-y}Mn_{1-x}Fe_xRuO_4$

6.1 Darstellung, Struktur und Analyse

Zur Darstellung der Spinelle im System $LiMn_{1-x}Fe_xRuO_4$ ($0 \leq x \leq 1$; jeweils 1/100 molare Ansätze) wurde das in einer Achatreibschale innig verriebene stöchiometrische Gemisch aus Li_2CO_3, Mn-, Fe- und Ru-Pulver an der Luft in Schiffchen aus Sinterkorund (vgl.14.2) zunächst 2-3 Tage bei etwa 800°C- 850°C bis zum Erreichen der Gewichtskonstanz geglüht und zur vollständigen Umsetzung mehrmals bei Temperaturen bis maximal 1300°C (x = 1) erhitzt. Zwischen den einzelnen Glühphasen wurde erneut fein verrieben und der Reaktionsfortgang röntgenographisch und gravimetrisch verfolgt. Die ermittelten Gewichte erreichten jeweils die für vollständige Umsetzung berechneten Werte. Bei höheren Temperaturen feststellbare Gewichtsverluste liegen zwischen ~1% und höchstens ~ 2%.

In $LiMnRuO_4$ läßt sich das Mangan vollständig durch Eisen ersetzen ($LiMn_{1-x}Fe_xRuO_4$; $0 \leq x \leq 1$). Mit steigendem Eisen-Gehalt nimmt die Gitterkonstante kontinuierlich zu (Tabelle 15).

Zwischen den Röntgenaufnahmen von $LiMnRuO_4$ und $LiFeRuO_4$ lassen sich Abweichungen in der Intensitätsabfolge erkennen. Da das Streuvermögen der am Aufbau beteiligten Kationen praktisch übereinstimmt, ist mit Unterschieden in der Besetzung der Tetraeder- und Oktaederpositionen zu rechnen. Daher wurden Intensitätsberechnungen an Pulverdaten (Raumgruppe Fd3m ; allgemeine Formel $A[B_2]O_4$ mit A in 8a, B in 16d und O in 32e) durchgeführt und die Kationenverteilung über die Positionen 8a und 16d variiert.

Während in $LiMnRuO_4$ die Tetraederlücken ausschließlich mit Lithium besetzt sind (vgl. 3.1), liefert der Verteilungsvorschlag $(Li_{0,8}Fe_{0,2})_{8a}[Li_{0,2}Fe_{0,8}Ru]_{16d}O_4$ für $LiFeRuO_4$ mit R' = 8,6% die beste Übereinstimmung (x = 0,740; B = 1,75 für alle Atome; I_o und I_c in Tabelle 16).

Tabelle 15

Gitterkonstanten (Å; ±0,005), Dichtewerte ($g \cdot cm^{-3}$; ± 0,05) und spezifische Widerstände (Ωcm) in den Systemen $LiMn_{1-x}Fe_xRuO_4$ und $Li_{1-y}FeRuO_4$

x, 1-y	a	Dichte gef.	Dichte ber.	Li % [a] gef.	ϱ RT	ϱ 77 K
$LiMn_{1-x}Fe_xRuO_4$						
0	8,297	5,16	5,277	3,00(S)	$1,5 \cdot 10^3$	$>10^6$
0,25	8,313	-	5,252	-	$2,4 \cdot 10^3$	$>10^6$
0,5	8,330[b]	5,17	5,226	-	$6,4 \cdot 10^4$	-
0,75	8,350	5,18	5,193	-	$>10^6$	-
1,0	8,365	5,16	5,171	2,95(S)	$>10^6$	-
$Li_{1-y}FeRuO_4$						
0,81 (HCl konzentriert)	8,359	-	5,152	2,47(S)	6,9	$>10^6$
0,5 (Königswasser)	8,344	5,12	5,130	1,52(S)	5,4	$9,2 \cdot 10^1$

[a] (S) aus der Schmelze (vgl. 14.5)

[b] nach Kochen mit konzentrierter HCl: a = 8,319 Å

Im Gegensatz zu $LiMnRuO_4$ werden damit etwa 20% der Tetraederplätze von Eisen belegt und der entsprechende Lithium - Anteil wechselt auf die Oktaederplätze.

Ebenso wie bei $LiMnRuO_4$ ließ sich bei der Untersuchung des Löslichkeitsverhaltens von $LiFeRuO_4$ kein Angriff durch kalte und heiße 30%ige KOH feststellen, dagegen führt das Kochen in Königswasser zu einer partiellen Lösung. Der Rückstand besteht aus

Tabelle 16: Beobachtete (I_o) und berechnete (I_c) Intensitä
für $LiFeRuO_4$ und $Li_{0,5}FeRuO_4$

hkl	$Li_{0,8}Fe_{0,2}[Li_{0,2}Fe_{0,8}Ru]O_4$		$Li_{0,3}Fe_{0,2}[Li_{0,2}Fe_{0,8}Ru$	
	I_o	I_c	I_o	I_c
111	926,0	1000,0	1062,7	1000,0
220	48,6	22,2	54,7	15,4
311	758,5	699,3	742,3	718,1
222	241,4	213,1	242,2	225,1
400	518,9	508,1	548,9	584,4
331	106,3	116,6	130,9	151,7
422	0	5,1	0	4,3
511	228,8	184,5	261,8	208,9
333		31,8		40,5
440	308,1	312,5	398,5	399,8
531	81,1	105,1	101,6	144,2
442	0	0,1	0	0,1
620	0	1,3	0	1,4
533	43,2	49,6	66,4	68,6
622	61,3	72,3	78,1	102,5
444	72,1	58,7	103,5	93,1
551	36,0	30,9	62,5	46,9
711		15,6		27,3
642	0	2,2	0	2,3
553	68,5	31,7	95,7	49,9
731		38,1		65,0
	R' = 8,6%		R' = 8,4%	

einer einheitlichen Spinellphase, dessen Gitterkonstante mit a = 8,344 Å gegenüber dem eingesetzten Spinell (a = 8,365 Å) deutlich zurückgegangen ist (Tabelle 15).
Eine Analyse des Rückstands, der in einer alkalisch oxidierenden Schmelze aufgeschlossen wurde (vgl. 14.5), ergab für den in Königswasser gekochten Spinell eine Abnahme des Lithium-Gehalts auf etwa die Hälfte des ursprünglichen Werts ($Li_{0,5}FeRuO_4$). Das Fe/Ru-Verhältnis bleibt während der Säurebehandlung unverändert; das analytisch bestimmte Verhältnis liegt bei 0,97/1,00.
Die Röntgenaufnahme von $Li_{0,5}FeRuO_4$ zeigt in ganz entsprechender Weise wie die Spinelle im System $Li_{1-y}MnRuO_4$ scharfe Reflexe mit deutlich ausgebildeter $\alpha_1\alpha_2$-Aufspaltung, wobei alle (hhh)-Reflexe eine ungewöhnlich hohe Intensität besitzen. Nach intensivem Verreiben wird eine gleichartige Intensitätsverteilung wie für y = 1 erhalten, d.h. die strukturtypische Flächenhäufigkeitsverteilung läßt sich wieder herstellen.
Intensitätsberechnungen an Pulverdaten des verriebenen Spinells $Li_{0,5}FeRuO_4$ ergaben für den Verteilungsvorschlag $Li_{0,3}Fe_{0,2}[Li_{0,2}Fe_{0,8}Ru]O_4$ mit R' = 8,4% den niedrigsten R'-Wert (x = 0,742; B = 0,4 für alle Atome; I_o und I_c in Tabelle 16). Damit ist - in gleicher Weise wie für $Li_{0,33}[MnRu]O_4$ - die Besetzung des Oktaederteilgitters während der Säurebehandlung erhalten geblieben. Eine Verteilung von Kationen auf die Lage 16c (Raumgruppe Fd3m; siehe unter 2.) führte zu einem Anstieg des R'-Werts.
$Li_{0,5}FeRuO_4$ zeigt eine geringe thermische Stabilität. Das Erhitzen auf 300°C führt bereits zu einer Zersetzung.

6.2 Schwingungsspektren und elektrische Leitfähigkeit

Die IR-Spektren einiger Spinelle aus dem System $LiMn_{1-x}Fe_xRuO_4$ zeigt Abb. 9 gemeinsam mit den Spektren der Li-extrahierten Spinellen $Li_{0,33}MnRuO_4$ und $Li_{0,5}FeRuO_4$.
Für $LiFeRuO_4$ mit der Kationenverteilung $Li_{0,8}Fe_{0,2}[Li_{0,2}Fe_{0,8}Ru]O_4$ ist gegenüber $Li[MnRu]O_4$ eine vergrößerte Bandenzahl zu erwarten, da die Schwingungen von tetraedrisch koordiniertem Eisen und oktaedrisch koordiniertem Lithium hinzutreten. In Übereinstimmung damit zeigt das IR-Spektrum zahlreiche, sich überlagernde Banden-

züge. Im IR-Spektrums des Li-armen Eisenspinells $Li_{0,5}FeRuO_4$ is die Bandenstrukturierung im Vergleich zu $LiFeRuO_4$ weitgehen verschwunden, was eine Zunahme der Zahl an freien Elektrone anzeigt. Für den spezifischen Widerstand von $Li_{0,5}FeRuO_4$ ist ei deutlicher Rückgang feststellbar. Gegenüber y = 0 erhöht sich di elektrische Leitfähigkeit um etwa den Faktor 10^6 ($Li_{0,5}FeRuO_4$ 5 Ωcm). In gleicher Richtung geht die für Halbleiter typische Widerstandszunahme mit sinkender Temperatur zurück.

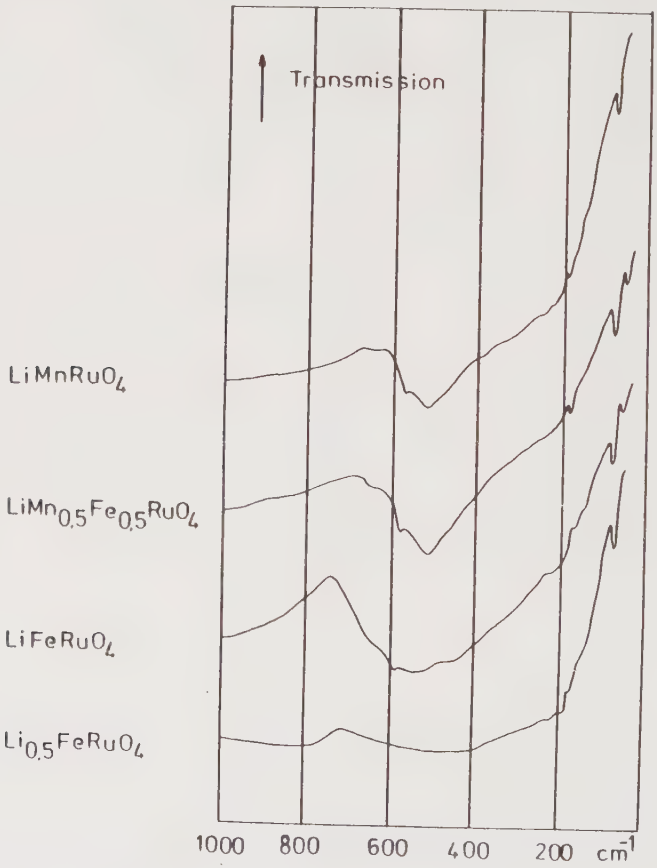


Abb. 9: IR-Spektren im System $Li_{1-y}Mn_{1-x}Fe_xRuO_4$ (zur besseren Übersicht wurde der Ordinatenmaßstab gegeneinander verschoben).

6.3 Diskussion

Der neue Ruthenium-haltige Spinell $LiFeRuO_4$ läßt sich durch Säurebehandlung ebenso wie $LiMnRuO_4$ in Lithium-arme Spinellphasen $Li_{1-y}FeRuO_4$ ($0 < x \leq 0,5$) überführen.
Während in $Li_{1-y}MnRuO_4$ das Oktaederteilgitter ausschließlich durch Ruthenium und Mangan besetzt wird ($Li_{1-y}[MnRu]O_4$), befindet sich in der Eisen-haltigen Phase ein Teil des Eisens in den Tetraederlücken $Li_{0,8-y}Fe_{0,2}[Li_{0,2}Fe_{0,8}Ru]O_4$.
Bei der Lithium-Extraktion tritt eine Gitterkontraktion ein, der Abstand zwischen den oktaedrisch koordinierten Ionen geht dabei von 2,96 Å ($LiFeRuO_4$) auf 2,95 Å ($Li_{0,5}FeRuO_4$) zurück. Mit sinkendem Lithium-Gehalt erhöht sich die durchschnittliche Oxidationsstufe von +3,5 auf +3,75 ($y = 0,5$) bzw. +4 im hypothetischen Li-freien Spinell $FeRuO_4$.
Bei dem während der Lithiumextraktion ablaufenden Oxidationsprozess werden Elektronen aus der Spinellphase entfernt. Aus dem starken Anstieg der elektrischen Leitfähigkeit um den Faktor von etwa 10^6 geht hervor, daß dabei die Mobilität der verbleibenden Elektronen zunimmt.
Der Lithium-arme Spinell läßt sich in gleicher Weise wie $Li_{0,05}MnRuO_4$, $Li_{0,33}MnRuO_4$ bzw. $Li_{0,65}MnRuO_4$ (vgl. 3.) als durch Einbau von Lithium stabilisierte neue Modifikation des Oxids $Fe_{0,5}Ru_{0,5}O_2$ mit Spinellstruktur auffassen.

7. System $Li_{1-y}MnRu_{1-x}Ti_xO_4$

7.1 Darstellung, Struktur und Analyse

7.1.1 System $LiMnRu_{1-x}Ti_xO_4$

Zur Darstellung der Spinelle im System $LiMnRu_{1-x}Ti_xO_4$ ($0 \leq x \leq 1$; 1/100 molare Ansätze) wurde das in einer Achatreibschale innig verriebene Gemisch aus Li_2CO_3, Mn-, Ru-Pulver sowie TiO_2 (Anatas) an der Luft in Schiffchen aus Sinterkorund (vgl.14.2) zunächst 2 bis 3 Tage bei Temperaturen von 800 - 850°C und bis zur vollständigen Umsetzung mehrmals zwischen 1000 - 1200°C geglüht. Zwischen den einzelnen Glühphasen wurde erneut fein verrieben und der Reaktionsfortgang röntgenographisch und gravimetrisch verfolgt.

Im kubischen Spinell $Li[MnRu]O_4$ läßt sich das Ruthenium lückenlos durch Titan ersetzen, wobei die kubische Symmetrie über den gesamten Bereich erhalten bleibt. Die Gitterkonstanten sind in Tabelle 17 angegeben. Die Analysendaten und Ergebnisse der Dichtebestimmungen stehen in Übereinstimmung mit den berechneten Werten (Tabelle 17). Die hier für $LiMnTiO_4$ erhaltene Gitterkonstante von 8,380 Å fällt etwas höher aus als der unter (24,25) angeführte Wert (a = 8,30 Å).

Der in Abb. 10 dargestellte Verlauf der Gitterkonstante in Abhängigkeit von x zeigt eine starke Abweichung von der Végard'schen Geraden. Im Bereich zwischen $0 \leq x \leq 0,5$ steigt die Gitterkonstante weniger stark an als auf der Ti-reichen Seite ($x > 0,5$). Da in Abhängigkeit von x weiterhin Unterschiede in der Verteilung der Reflexintensitäten auftraten, war zu vermuten, daß mit steigendem x Änderungen in der Kationenverteilung stattfinden. Deshalb wurden am Beispiel von $LiMnRu_{0,5}Ti_{0,5}O_4$ und $LiMnTiO_4$ Intensitätsberechnungen an Pulverdaten (Raumgruppe Fd3m; allgemeine Formel $A[B_2]O_4$ mit A in 8a, B in 16d und O in 32e) durchgeführt und die Kationenverteilung über die Positionen 8a und 16d - variiert (aufgrund der geringen Differenz im Streuvermögen zwischen Titan und Mangan kann zwischen beiden Atomsorten nicht unterschieden werden; im folgenden wurde für einen Platzwechsel

TABELLE 17

Gitterkonstanten (Å; ± 0,005), Dichtewerte ($g \cdot cm^{-3}$; ± 0,05), mittlerer Oxidationsgrad ($\overline{Ox}$), Li-Gehalt (%) und spezifische Widerstände ρ (Ω cm) im System $LiMnRu_{1-x}Ti_xO_4$

x	a	Dichte gef.	Dichte ber.	Li(%) gef.	Li(%) ber.	$\overline{Ox}$[a] gef.	$\overline{Ox}$[a] ber.	ρ 298K	ρ 77K
0	8,297	5,16	5,277	3,00	3,06	3,54	3,50	$1,5 \cdot 10^3$	$>10^6$
0,25	8,305	-	4,953	-	-	3,50	3,50	$6,9 \cdot 10^3$	-
0,4	8,310	4,64	4,760	-	-	-	3,50	$1,4 \cdot 10^4$	
0,5	8,315		4,629	3,47	3,47	3,48	3,50	$1,2 \cdot 10^4$	$>10^6$
0,6	8,330	4,44	4,482	-	-	-	3,50	$1,1 \cdot 10^4$	-
0,75	8,345	-	4,275	-	-	3,48	3,50	$2,7 \cdot 10^4$	-
1,0	8,380	3,88	3,922	3,92	4,00	3,50	3,50	$> 10^6$	-

[a] unter Berücksichtigung aller Kationen außer Lithium

von den beiden Atomen stets das Titan verwendet). Ein Teil der Ergebnisse ist in Tabelle 18 zusammengefaßt. Für den reinen Ti-Spinell $LiMnTiO_4$ liefert der Verteilungsvorschlag $Li_{0,75}Ti_{0,25}[Li_{0,25}MnTi_{0,75}]O_4$ mit x = 0,745 und den isotropen Temperaturfaktoren $B_{Ti,Li(8a)} = 0$; $B_{Ti,Li(16d)} = 0,8$; $B_{Mn(16d)} = 1,4$; $B_O = 1,6$ mit R` = 5,9% den niedrigsten R`-Wert ($R` = \sum |I_0 - I_c| / \sum I_c$). Dagegen liegt R` bei Annahme von ausschließlich oktaedrischem Titan ($Li[MnTi]O_4$) mit 33,8% (x = 0,745; B = 0,8 für alle Atome) deutlich höher. Bei $LiMnRu_{0,5}Ti_{0,5}O_4$ ergibt sich mit einem Sauerstoffparameter x = 0,748 und einem isotropen Temperaturfaktor von B = 0,85 für alle Atome (keine weitere individuelle Verfeinerung) für den Verteilungsvorschlag $Li_{0,95}Ti_{0,05}[Li_{0,05}MnRu_{0,5}Ti_{0,45}]O_4$ mit 6,4% der niedrigste R`-Wert. Befindet sich das Ti dagegen ausschließlich in 16d, liegt R` mit 9,2% deutlich höher.

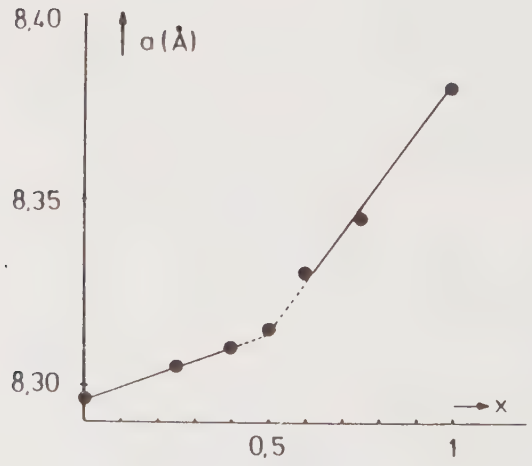


Abb. 10: Abhängigkeit der Gitterkonstanten von x im System $LiMnRu_{1-x}Ti_xO_4$

TABELLE 18
Beobachtete (I_0) und berechnete Intensitäten (I_c) für $LiMnTiO_4$ und $LiMnTi_{0,5}Ru_{0,5}O_4$

	$Li[MnTi]O_4$		$Li_{0,75}Ti_{0,25}[Li_{0,25}MnTi_{0,75}]O_4$		$Li[MnRu_{0,5}Ti_{0,5}]O_4$		$Li_{0,95}Ti_{0,05}[Li_{0,05}MnRu_{0,5}Ti_{0,45}]O_4$	
hkl	I_0	I_c	I_0	I_c	I_0	I_c	I_0	I_c
111	720,2	1000,0	900,7	902,6	948,5	1000,0	992,7	1000,0
220	72,4	4,5	90,5	69,7	16,9	2,8	17,7	6,1
311	803,4	564,7	1004,8	1000,0	670,1	621,6	701,4	685,8
222	48,9	83,9	61,1	77,6	167,5	166,1	175,3	169,3
400	611,6	676,3	764,9	773,7	629,1	647,5	658,5	673,6
331	36,2	143,7	45,3	105,2	147,0	194,6	153,9	194,2
422	38,0	1,3	33,9	23,6	0	1,0	0	2,1
511		150,8		257,5		147,4		162,5
333	264,2	29,6	330,4	53,3	262,7	41,6	275,0	45,9
440	492,2	375,7	615,6	568,1	394,1	377,0	412,5	410,6
531	76,0	118,3	95,1	89,1	138,6	137,0	145,1	137,4
442	0	0	0	0	0	0	0	0
620	0	0,4	0	8,9	0	0,4	0	0,8
533	66,9	45,5	83,7	78,8	49,4	55,6	51,7	61,3
622	36,2	41,1	45,3	45,3	88,0	73,6	92,1	76,1
444	54,3	88,9	74,7	84,5	84,4	97,9	88,3	101,6
551		34,4		25,3		36,6		36,8
711	41,6	20,8	52,1	12,9	65,1	31,3	68,1	31,3
642	0	0,7	0	11,3	0	0,4	0	0,9
553		30,7		51,0		34,8		38,4
731	88,7	39,3	110,9	70,6	66,3	60,6	69,4	66,9
R`-Faktor	33,83%		5,93%		9,17%		6,42%	

7.1.2 System $Li_{1-y}MnRu_{1-x}Ti_xO_4$

Bei dem reinen Ru-Spinell $LiMnRuO_4$ läßt sich durch Kochen mit konzentrierten Säuren (beispielsweise HCl, H_2SO_4, Königswasser) eine partielle Li-Extraktion herbeiführen ($Li_{1-y}MnRuO_4$); wobei die Gitterkonstante mit steigendem y linear abnimmt (Tabelle 19). Während der Säureextraktion geht der Spinell partiell in Lösung. Wie aus der geänderten Verteilung der Reflexintensitäten gegenüber dem Ausgangsspinell hervorgeht, werden dabei die Oktaederflächen am wenigsten stark, beziehungsweise gar nicht angegriffen. Durch erneutes Verreiben läßt sich die strukturtypische Flächenhäufigkeitsverteilung wieder herstellen (vgl.3.2). Die Substitution des Rutheniums durch Titan ($LiMnRu_{1-x}Ti_xO_4$) führt zu einer mit steigendem x wachsenden Verringerung der Säureresistenz. Die hier dargestellten Spinelle mit $0,25 \leq x \leq 1$ lösen sich in konzentrierten Säuren vollständig auf. Bei Verwendung von verdünnten Säuren kann dagegen eine Li-Extraktion herbeigeführt werden. Die am Beispiel von x = 0,5 und 1,0 mit HCl (10^{-1}n) erhaltenen Ergebnisse (Tabelle 19) zeigen, daß die Gitterkonstante mit sinkendem Li-Gehalt ebenso wie für x = 0 zurückgeht.
Bei $LiMnTiO_4$, das die Ionenverteilung $Li_{0,75}Ti_{0,25}[Li_{0,25}MnTi_{0,75}]O_4$ besitzt, wird durch heiße 10^{-1}n HCl etwa 3/4 des Lithiums extrahiert (Tabelle 19), was dem Anteil an tetraedrisch koordiniertem Lithium entspricht (der Einfachkeit halber wird im folgenden für das Säure-extrahierte Produkt anstelle der analytisch ermittelten Stöchiometrie $Li_{0,28}MnTiO_4$ die Zusammensetzung $Li_{0,25}MnTiO_4$ verwendet). Gegenüber dem Ausgangsspinell weist die Röntgenaufnahme des einheitlichen Extraktionsprodukts eine geänderte Intensitätsverteilung auf (vergleiche Tabelle 18 und 20). Beispielsweise zeigen die Reflexe 222, 400, 440, 622 und 444 einen starken Intensitätsgewinn, während 220 gänzlich fehlt. Erneutes Verreiben führt zu keiner Änderung der erhaltenen Intensitätsabfolge. Im Gegensatz zu der Säureextraktion von $LiMnRuO_4$ (siehe oben) erfolgt hier also kein bevorzugter Angriff auf bestimmte Kristallflächen.
Werden die engen strukturellen Beziehungen zwischen Spinell und NaCl-Typ herangezogen (s. u. 2), welche beispielsweise aus einer Betrachtung der NaCl-Struktur in der Raumgruppe Fd3m mit Na in

TABELLE 19

Gitterkonstanten (Å; ± 0,005), Dichtewerte ($g \cdot cm^{-3}$; ± 0,05), mittlerer Oxidationsgrad ($\overline{Ox}$), Li-Gehalt (%) und spezifische Widerstände ρ (Ω cm) im System $Li_{1-y}MnRu_{1-x}Ti_xO_4$.

Zusammensetzung	Extraktionsmittel	a	Dichte gef.	Dichte ber.	Li(%)[a] gef.	Li_{1-y}	$\overline{Ox}$[b] gef.	$\overline{Ox}$[b] ber.	ρ RT	ρ 77K
$LiMnRuO_4$	unbehandelt	8,297	5,16	5,277	3,00(S)	0,98	3,54	3,50	$1,5 \cdot 10^3$	10^6
	HCl (10^{-1}n)	8,257	-	5,314	2,29(F)	0,75	-	3,62	3,3	-
	HCl (1n)	8,258	5,21	5,310	2,26(F)	0,74	-	3,63	3,2	-
$Li_{1-y}MnRuO_4$	Königswasser	8,196	5,37	5,366	1,00(R)	0,33	3,85	3,83	1,5[c]	7,9
	$K_2S_2O_8$ (heißgesättigt)	8,151	-	5,404	0,15(R)	0,05	-	3,99	-	-
$LiMnTiO_4$	unbehandelt	8,380	3,88	3,922	3,92	0,98	3,49	3,50	$>10^6$	-
	HCl(10^{-1}n kalt)	8,359	-	3,926	3,00(F)	0,75	3,59	3,60	-	-
					3,40(R)	0,85				
$Li_{1-y}MnTiO_4$	HCl(10^{-1}n heiß)	8,250	3,76	3,976	0,84(F)	0,21	3,81	3,86	$1,3 \cdot 10^6$	-
					1,40(R)	0,35				
$LiMnRu_{0,5}Ti_{0,5}O_4$	unbehandelt	8,315	-	4,629	3,47(R)	1,00	3,48	3,50	$1.19 \cdot 10^4$	$>10^6$
$Li_{1-y}MnRu_{0,5}Ti_{0,5}O_4$	HCl(10^{-1}n heiß)	8,249	4,45	4,675	2,08(F)	0,60	3,71	3,70	$3,7 \cdot 10^2$	$>10^6$
					1,98(R)	0,57				

[a] S = Schmelze wie unter 14.5 beschrieben; F = Filtrat; R = Rückstand in HBr (48%) aufgelöst

[b] unter Berücksichtigung aller Kationen außer Lithium

[c] zur Berechnung des $\overline{Ox}$ wurden die Mittelwerte 0,28 bzw. 0,80 des Li-Gehalts herangezogen

16c und 16d sowie Cl in 32e hervorgeht, könnte durch Leerung der 8a- und Besetzung der 16c-Positionen ein Übergang Spinell —> NaCl zu den beobachteten Intensitätsänderungen führen. Bei den Intensitätsrechnungen an $Li_{0,25}MnTiO_4$ wurde daher die Kationenverteilung über die Lagen 8a, 16d und 16c variiert. Dabei zeigt der Verteilungsvorschlag $\{Ti_{0,25}\}_{16c}[Li_{0,25}MnTi_{0,75}]_{16d}O_4$ für x = 0,752 sowie $B_{Ti(16c)} = 0$; $B_{Ti,Li(16d)} = 0,6$; $B_{Mn(16d)} = 2,0$ und $B_O = 1,0$ mit R` = 11,2% die beste Übereinstimmung (Tabelle 20). Dagegen liefert die Annahme einer ausschließlichen Li-Extraktion in 8a bei gleichzeitiger Beibehaltung aller weiteren Kationenlagen wie im Ausgangsspinell $((Ti_{0,25})_{8a}[Li_{0,25}MnTi_{0,75}]_{16d}O_4)$ mit R`= 38,7% (x = 0,752; $B_{Ti(16c)} = 0$; $B_{Ti,Li(16d)} = 0,6$; $B_{Mn(16d)} = 2,0$ und $B_O = 1,0$) deutlich größere Abweichungen (Tabelle 20). Wird bei einer weiteren Modellrechnung davon ausgegangen, daß während der Extraktion ein Teil der Kationen von 16d nach 16c wechseln, ergibt sich bereits bei einer 10% Leerung von 16d eine Verschlechterung des Zuverlässigkeitsfaktors auf R` = 14,8% (siehe die Werte für $\{Ti_{0,35}\}_{16c}[Li_{0,25}MnTi_{0,65}\square_{0,1}]_{16d}O_4$ in Tabelle 20; x und B wie oben), so daß eine nennenswerte Wanderung von 16d nach 16c auszuschließen ist.

Für den partiell Ti- substituierten Spinell $LiMnRu_{0,5}Ti_{0,5}O_4$ werden nach der Li-Extraktion in abgeschwächter Form gleichartige Intensitätsänderungen wie im Falle von $Li_{0,25}MnTiO_4$ beobachtet, so daß in Verbindung mit den für den Ausgangsspinell ermittelten Ionenverteilung $((Li_{0,95}Ti_{0,05})_{8a}[Li_{0,05}MnRu_{0,5}Ti_{0,45}]_{16d}O_4)$ ebenfalls von einer teilweisen, jedoch noch geringeren Besetzung der Lage 16c auszugehen ist.

Alle Verbindungen des Systems $Li_{1-y}MnRu_{1-x}Ti_xO_4$ zeigen nach der Li-Extraktion eine geringe thermische Stabilität und zersetzen sich beim Erhitzen auf Temperaturen $\geq 300^oC$.

TABELLE 20

Beobachtete (I_o) und berechnete Intensitäten (I_c) für $Li_{0,25}MnTiO_4$

	$\{Ti_{0,25}\}_{16c}[Li_{0,25}MnTi_{0,75}]_{16d}O_4$		$\{Ti_{0,35}\}_{16c}[Li_{0,25}MnTi_{0,65}\square_{0,1}]_{16d}O_4$		$(Ti_{0,25})_{8a}[Li_{0,25}MnTi_{0,75}]_{16d}O_4$	
hkl	I_o	I_c	I_o	I_c	I_o	I_c
111	817,3	815,7	723,4	620,8	1014,3	877,8
220	0	0	0	0	0	42,1
311	375,2	424,3	332,1	324,0	465,7	1000,0
222	163,5	117,7	144,7	118,3	202,9	68,7
400	1006,8	1000,0	891,1	1000,0	1249,4	883,3
331	59,4	173,8	52,6	132,7	73,8	186,9
422	0	0	0	0	0	14,4
511		66,9		48,7		174,3
333	144,9	30,1	128,2	23,0	179,8	71,8
440	538,7	465,3	476,8	466,5	668,5	573,8
531	74,3	81,2	65,8	59,1	92,2	85,0
442	0	0	0	0	0	0
620	0	0	0	0	0	0
533	29,7	27,1	26,3	19,7	36,9	71,7
622	59,4	48,5	52,6	49,4	73,8	31,6
444	104,0	122,8	92,1	123,5	129,1	99,4
R`-Faktor	11,21%		14,76%		38,73%	

7.2 IR-Spektren und elektrische Leitfähigkeit

Für kubische Spinelle $(A)_{8a}[B_2]_{16d}O_4$ der Raumgruppe Fd3m liefert die Faktorgruppenanalyse (k = 0 (s. 3.3) vier IR-aktive optische Grundschwingungen $\nu_1 - \nu_4$ (jeweils Rasse T_{1u}). Bei einem Wechsel der A-Ionen von der Lage 8a nach 16c ($\{A\}_{16c}[B_2]_{16d}O_4$) erhöht sich die Zahl der IR-aktiven, optischen Schwingungen auf 5 Frequenzen der Rasse T_{1u} (k = 0 (27): $\Gamma_{tot} = A_{1g} + E_g + T_{1g} + 2T_{2g} + 3A_{2u} + 3E_u + 6T_{1u} + 3T_{2u}$).

Die für einige Beispiele aus dem System $Li_{1-y}MnRu_{1-x}Ti_xO_4$ in Abb. 11 dargestellten IR-Spektren zeigen anstelle der diskreten Schwingungen ν_1 bis ν_4 (vgl. beispielsweise das relativ gut aufgelöste IR-Spektrum von $LiMn_2O_4$ in Abb. 5) unvollständig aufgelöste Bandengruppen. Im Fall von $LiMnRuO_4$ sind die geringen Bandenintensitäten auf eine Überlagerung durch eine kontinuierliche Absorption zurückzuführen (s. unter 3.3), dieser Effekt geht mit sinkendem Ru-Gehalt zurück. Wie aufgrund der Zusammenhänge zwischen Schwingungsspektren und elektrischer Leitfähigkeit zu erwarten ist, nehmen in gleicher Richtung die spezifischen Widerstände zu (Tabelle 17). Die beobachtete enge Schwingungsfolge bei $LiMnTiO_4$ ist darauf zurückzuführen, daß sowohl die 8a- als auch die 16d-Positionen durch verschiedene Ionensorten mit stark unterschiedlicher Masse besetzt sind ($(Li_{0,75}Ti_{0,25})_{8a}[Li_{0,25}Mn-Ti_{0,75}]_{16d}O_4$). Eine Gegenüberstellung der IR-Spektren von $LiMnRuO_4$ und $LiMnTiO_4$ zeigt eine deutliche Verschiebung der frequenzhöchsten Bandengruppe (ν_1) nach größeren Energien (x = 0: $\sim$550 cm^{-1}; x = 1: $\sim$600 cm^{-1}. Da nach umfangreichen Untersuchunge von Tarte die ν_1 stets einer asymmetrischen Valenzschwingung zwischen dem Sauerstoff und dem Kation mit der höchsten Ladung entspricht (28), welche im System $LiMnRu_{1-x}Ti_xO_4$ dem Ruthenium und Titan zukommt, ist der beobachtete Gang auf die gegenüber dem Ruthenium geringere Masse des Titans zurückzuführen. Die Spinelle mit $0 < x < 1$ nehmen eine Stellung zwischen x = 0 und 1 ein.

Nach der Li-Extraktion ist für $Li_{0,33}MnRuO_4$ gegenüber $LiMnRuO_4$ eine verstärkte Überlagerung durch eine kontinuierliche Absorption zu beobachten, entsprechend hat die elektrische Leitfähigkeit stark zugenommen (Tabelle 19). Das Spektrum von $Li_{0,6}MnRu_{0,5}Ti_{0,5}O_4$ zeigt gegenüber demjenigen des Ausgangsspinells

$LiMnRu_{0,5}Ti_{0,5}O_4$ in abgeschwächter Form den gleichen Effekt wie für x = 0, was ebenfalls auf den Rückgang des spezifischen Widerstands zurückzuführen ist. Bei x = 1 wird nach der Li-Extraktion ($Li_{0,25}MnTiO_4$) gegenüber $LiMnTiO_4$ eine erneute Bandenverbreiterung beobachtet, die mit der Belegung der 16c- anstelle der 8a-Positionen in Beziehung stehen dürfte, da für diesen Fall eine weitere IR-aktive Schwingung hinzutritt (siehe oben).

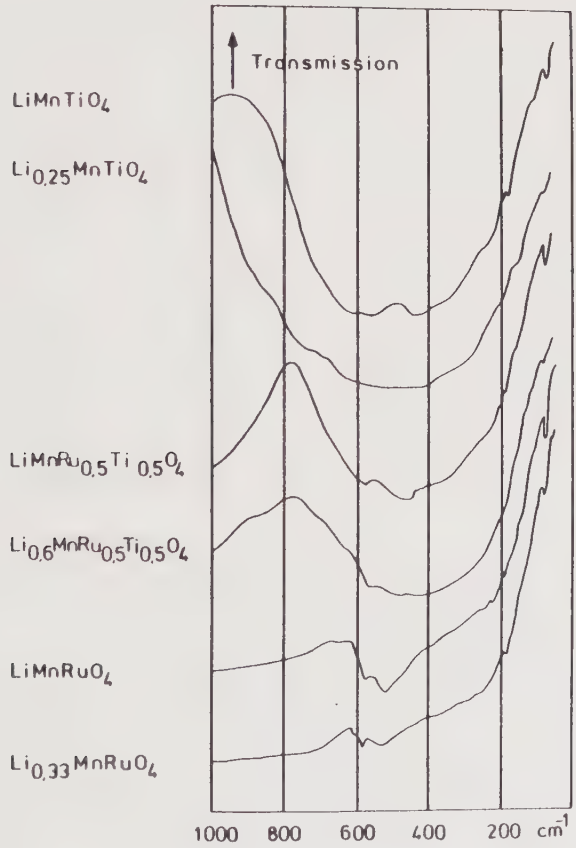


Abb. 11: IR-Spektren aus dem System $Li_{1-y}MnRu_{1-x}Ti_xO_4$
(zur besseren Übersicht wurde der Ordinatenmaßstab

7.3 Diffuse Reflexionsspektren

Die diffusen Reflexionsspektren einiger Verbindungen aus dem System $Li_{1-y}MnRu_{1-x}Ti_xO_4$ zeigt Abb. 12. In den Spektren der Spinelle mit vollem Li-Gehalt ($LiMnRu_{1-x}Ti_xO_4$) ist im energieärmeren Gebiet (> 300 nm) jeweils eine breite Bande (A) zu erkennen, die sich mit steigendem x nach höheren Energien verschiebt, bei ∼230 nm tritt eine weitere Absorption geringerer Halbwertsbreite auf (Bande B). Individuelle Kristallfeld-Übergänge, die für Übergangsmetallionen mit unvollständig besetztem d-Niveau zu erwarten sind, lassen sich aufgrund der hohen Absorption nicht beobachten. Ebenso wie in anderen Spinellsystemen (14,39) wird die energiereiche Bande B (~230 nm) charge transfer-Übergängen zwischen dem Sauerstoff-2p Valenzband und d-Zuständen der Übergangsmetallionen zugeordnet. Die Lage dieser Bande stellt ein ungefähres Maß für die Größe der verbotenen Zone zwischen Valenzband und Leitungsband dar; im System $LiMnRu_{1-x}Ti_xO_4$ beträgt der Wert etwa 5eV Die energetisch niedriger liegende breite Bande A entspricht Übergängen zwischen den aus den Mn_{3d}, Ru_{4d} und/oder Ti_{3d} Zuständen hervorgehenden Bändern von hauptsächlich t_{2g} (π^*)-beziehungsweise e_g-Charakter (σ^*). Während sich für $LiMnRuO_4$ die Bande A bis ins Nahe IR erstreckt, läßt sich für $LiMnTiO_4$ die Lage des Maximums mit etwa 600 nm angeben, was einem Abstand der d-Bänder von ∼2 eV entspricht.

Die Li-Extraktion ist mit einer Oxidation der zurückbleibenden Gittermatrix verbunden. In den Spektren der extrahierten Verbindungen ($Li_{1-y}MnRu_{1-x}Ti_xO_4$) läßt sich auf der energiereichen Seite der Bande A jeweils eine Verbreiterung feststellen, was mit dem Verlust an d-Elektronen im π^*-Bereich in Beziehung stehen dürfte. Für $Li_{0,25}MnTiO_4$ wird gegenüber dem Ausgangsspinell $LiMnTiO_4$ eine Verschiebung der Bande B nach höheren Energien beobachtet, woraus auf eine Vergrößerung der verbotenen Zone zu schließen ist. Bei den extrahierten, Ru-haltigen Verbindungen treten gegenüber den Spinellen mit vollem Li-Gehalt ebenfalls Veränderungen im Bereich der Bande B auf, eine eindeutige Interpretation ist jedoch nicht möglich.

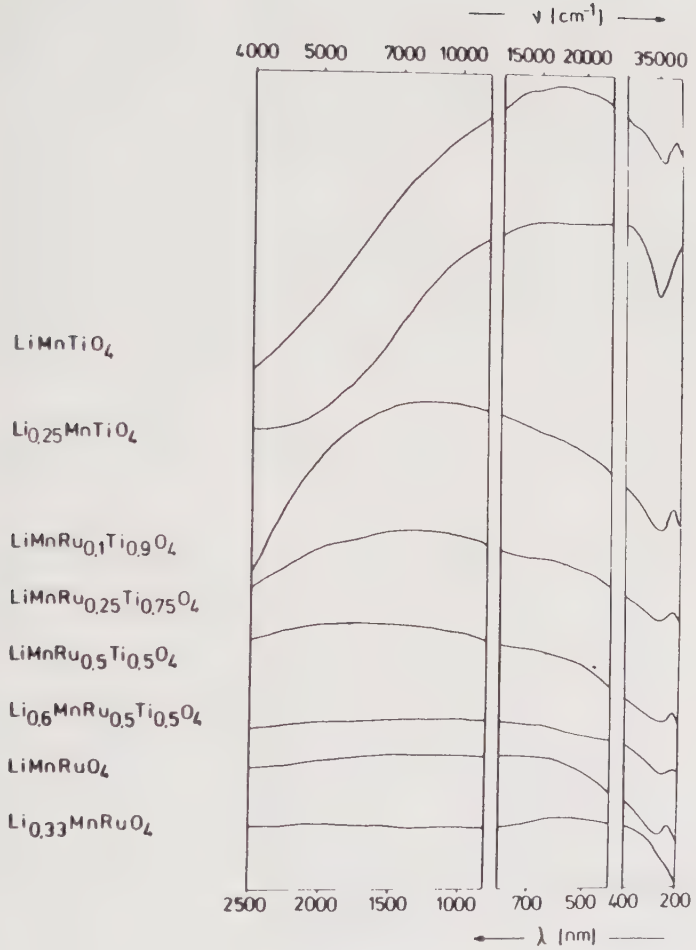


Abb. 12: Diffuse Reflexionsspektren aus dem System $Li_{1-y}MnRu_{1-x}Ti_xO_4$

7.4 Diskussion

Im Spinell $(Li)_{8a}[MnRu]_{16d}O_4$ läßt sich das gesamte Ruthenium durch Titan ersetzen (System $LiMnRu_{1-x}Ti_xO_4$), wobei das Titan für kleine x-Werte zunächst vollständig auf die 16d-Plätze eingebaut wird $(Li)_{8a}[MnRu_{1-x}Ti_x]_{16d}O_4$. Wie aus den Intensitätsrechnungen und dem Gang der Gitterkonstanten in Abhängigkeit von x (Abb.10) hervorgeht, findet für $x \gtrsim 0{,}5$ eine sukzessive Änderung in der Kationenverteilung über die 8a- und 16d-Positionen statt. Dabei befindet sich jetzt ein Teil des Lithiums in 16d, während der entsprechende Anteil an Titan oder Mangan die 8a-Plätze einnimmt (aufgrund der geringen Differenz im Streuvermögen zwischen Ti und Mn ist zwischen beiden Fällen röntgenographisch nicht zu unterscheiden; im folgenden wird willkürlich jeweils das Ti zur Besetzung von 8a verwendet). Bei $LiMnTiO_4$ liegt die Kationenverteilung $(Li_{0,75}Ti_{0,25})_{8a}[Li_{0,75}MnTi_{0,75}]_{16d}O_4$ vor. Mit steigendem x verschlechtert sich die elektrische Leitfähigkeit, gleichzeitig geht die Säureresistenz zurück.

Im reinen Ru-Spinell $Li[MnRu]O_4$ läßt sich durch Kochen mit Säuren ein großer Teil des Lithiums extrahieren. Wie unter (3.2) beschrieben, sind die verwendeten Säuren (konzentrierte HCl, H_2SO_4, Königswasser) beziehungsweise ihre Reaktionsprodukte an den während der Extraktion ablaufenden Vorgängen beteiligt.

Im reinen Ti-Spinell $LiMnTiO_4$, für den im Unterschied zu $(Li)_{8a}[MnRu]_{16d}O_4$ eine partielle Besetzung der 8a-Positionen durch Ti vorliegt ($(Li_{0,75}Ti_{0,25})_{8a}[Li_{0,25}MnTi_{0,75}]_{16d}O_4$), werden bei der Li-Extraktion allein die 8a- nicht aber die 16d-Positionen geleert, gleichzeitig erfolgt eine Wanderung des Titans von 8a nach 16c: $\{Ti_{0,25}\}_{16c}[Li_{0,25}MnTi_{0,75}]_{16d}O_4$. Die Struktur dieses Extraktionsprodukts läßt sich als eine Variante vom NaCl-Typ auffassen; im Gegensatz zum Extraktionsprodukt von $Li[MnRu]O_4$ $(Li_{0,05})_{8a}[MnRu]_{16d}O_4$ ist hier ein Teil der 16c-Positionen durch Titan besetzt. Die für $Li_{0,25}MnTiO_4$ beobachtete Kationenwanderung von 8a nach 16c wurde bisher bei der Li-Extraktion von Spinellsystemen nicht angetroffen, dagegen sind für die Li-Einlagerung einige vergleichbare Fälle bekannt (s. unter 4; sowie die dort zitierte Literatur). $Li_{0,25}MnTiO_4$ zeigt gegenüber $LiMnTiO_4$ eine etwa 4,6%ige Volumenkontraktion.

Den Li-extrahierten Verbindungen des Systems $Li_{1-y}MnRu_{1-x}Ti_xO_4$ ist gemeinsam, daß die Kationenverteilung in 16d stets die gleiche ist wie für die entsprechenden Spinelle mit vollem Li-Gehalt. Dem Oktaedergerüst $[B_2]_{16d}O_4$ des Spinellgitters kommt daher eine tragende Funktion zu. Die während der Extraktion stattfindende Oxidation der $[B_2]_{16d}O_4$-Matrix ist stets mit einer Zunahme der elektrischen Leitfähigkeit verbunden, was mit der partiellen Entfernung von Elektronen aus dem Leitungsband in Beziehung stehen muß.

Die neuen Li-armen Phasen $Li_{1-y}MnRu_{1-x}Ti_xO_4$ stellen Beispiele für Varianten vom NaCl-Typ mit unterschiedlicher Kationenordnung dar. Sie gehören zur Gruppe der thermisch instabilen Verbindungen, die über konventionelle Darstellungsverfahren nicht zugänglich sind.

8. System $Li_{1-z}Cu_zRhRu_{1-x}Mn_xO_4$

8.1. Darstellung, Struktur und Analyse

8.1.1 $LiRhRu_{1-x}Mn_xO_4$

Die Darstellung der Spinelle im System $LiRhRu_{1-x}Mn_xO_4$ erfolgte wie unter 14.2 beschrieben. Die 1/100 molaren, in einer Achatreibschale innig verriebenen stöchiometrischen Gemische aus Li_2CO_3, Mn-, Rh- und Ru-Pulver wurden bei Temperaturen von etwa 800-850°C bis zum Erreichen der Gewichtskonstanz ungefähr 2 - 3 Tage geglüht. Daran schlossen sich mehrere für jedes Präparat individuell zu bestimmende Glühperioden bei Temperaturen > 850°C an. Zwischen den einzelnen Glühperioden wurde erneut fein verrieben und der Reaktionsfortgang röntgenographisch und gravimetrisch verfolgt. Die ermittelten Gewichte erreichten bei 850 °C jeweils die für vollständige Oxidation berechneten Werte. Die bei höheren Temperaturen feststellbare Gewichtsverluste liegen für $1 \leq x \leq 0{,}5$ bei etwa 1% bis höchstens 3% ($x = 0{,}3$). Die Präparate mit $0{,}3 \leq x \leq 1$ fielen röntgenographisch einheitlich an. Die Gitterkonstanten sind in Tab. 21 zusammengestellt.
Bei den Ruthenium-reichsten Spinellen ($x = 0{,}2$ und 0), waren bei langsam fortschreitender Reaktion deutlich höhere Gewichtsverluste feststellbar. Die Spinellphasen zeigten sich in ihrer Beständigkeit gegenüber kleinen Temperaturänderungen als sehr empfindlich. Bei Temperaturen > 1050 °C erfolgt partielle Reduktion zu Rhodium-Metall, das sich bei anschließender Temperaturerniedrigung wieder oxidieren und in das Spinellgitter einbauen läßt. Da jedoch der Existenzbereich der Ru-haltigen Spinellphase, ebenso wie in anderen Ru-Spinellsystemen (30,31) temperaturabhängig ist, kann bei zu starkem Abkühlen Zersetzung mit Neubildung von RuO_2 eintreten, wobei ein Ru-ärmerer Spinell gebildet wird. Für die Präparate mit $x = 0$ und $x = 0{,}2$ ließen sich erst nach Zuwiegen von Li_2CO_3 röntgenographisch einheitliche Spinelle erhalten. Die während der Darstellung beobachteten Gitterkonstanten des für x=0 gebildeten kubischen Spinells liegen zwischen 8,42 Å und 8,45 Å, so daß eine geringe Phasenbreite vorliegen dürfte. Ein röntgenographisch einheitlicher Spinell besitzt eine Gitterkonstante

Tabelle 21

Gitterkonstanten (Å; ± 0,005), Dichtewerte ($g \cdot cm^{-3}$; ± 0,05) und spezifische Widerstände ϱ (Ωcm; 2-Pkt.- bzw. 4-Pkt.-Methode) in den Systemen $LiRhRu_{1-x}Mn_xO_4$ und $Li_{1-z}Cu_zRhRu_{1-x}Mn_xO_4$

x / z	a	Dichte gef.	Dichte ber.	ϱ 298K 2-Pkt.	ϱ 298K 4-Pkt.	ϱ 77K 2-Pkt
$LiRhRu_{1-x}Mn_xO_4$						
0	8,425	5,85	6,106	$8,4 \cdot 10^{1}$	$2,7 \cdot 10^{1}$	$2 \cdot 10^{5}$
0,2	8,417	-	5,918	-	-	-
0,3	8,413	5,70	5,823	$9,75 \cdot 10^{2}$	-	
0,5	8,391	-	5,662	$3,8 \cdot 10^{3}$	-	-
0,75	8,356	5,42	5,471	$9,0 \cdot 10^{3}$	-	-
1,0	8,315	-	5,286	$1,85 \cdot 10^{5}$	-	-
$Li[Rh,Ru]_2O_4$ (Königswasser)						
-	8,432	-	6,091	$3,6 \cdot 10^{-1}$	$1,3 \cdot 10^{-1}$	-
$Li_{1-z}Cu_zRhRuO_4$						
0,25	8,429	-	6,411	9,24	-	-
0,5	8,436	-	6,711	$8,7 \cdot 10^{-1}$	$5,18 \cdot 10^{-1}$	3,84
$Li_{0,5-y}Cu_{0,5}RhRuO_4$						
Königs-wasser	8,419	-	6,717	$1,7 \cdot 10^{-1}$	$8,4 \cdot 10^{-2}$	4,48
$K_2S_2O_8$	8,409	-	6,784	-	-	-

von 8,425 Å (Tabelle 21). Für den Spinell $LiRhMnO_4$ (x = 1) wurde mit 8,315 Å eine etwas höhere Gitterkonstante gefunden wie unter (40) angegeben.

Im System $LiRhRu_{1-x}Mn_xO_4$ läßt sich das Ruthenium vollständig durch Mangan ersetzen, wobei die Gitterkonstanten mit steigendem Mangan-Gehalt stark abnehmen (Abb. 13). Im Bereich von $1 \leq x \leq 0{,}3$ liegen die Gitterkonstanten auf einer Vegard'schen Geraden. Für die beiden Rh-reichsten Spinelle (x=0,2 und 0) fallen die jeweils beobachteten Gitterkonstanten gegenüber den extrapolierten Werten zu niedrig aus. Insbesondere für x = 0 könnte dies auf Abweichungen von dem eingesetzten Ru:Rh-Verhältnis von 1:1 hindeuten, was durch die unterschiedliche Flüchtigkeit der Oxide beider Edelmetalle sowie den verwendeten Überschuß an Li_2CO_3 erklärbar wäre. Eine während der Präparation für x = 0 erhaltene Spinellphase besitzt den nach der Extrapolation erwarteten Wert von $a \tilde{=} 8{,}45$ Å (s.o.).

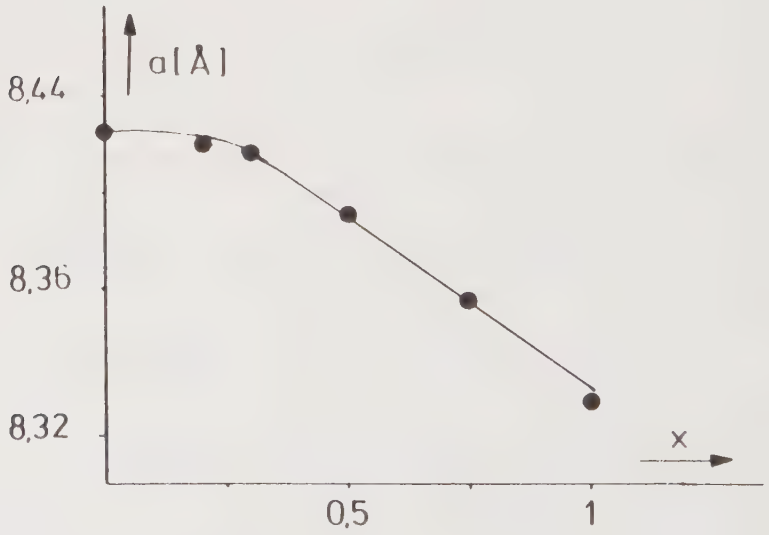


Abb. 13 : Zellparameter (in Å) im System $LiRhRu_{1-x}Mn_xO_4$

Die Pyknometerdichten liegen nahe bei den berechneten Daten (Tab. 21); der Wert für das Mangan-freie Präparats (x = 0) fällt mit 5,85 $g \cdot cm^{-3}$ in den Bereich der Fehlergrenze für die Zusammensetzung $LiRhRuO_4$ berechneten Dichte.

Intensitätsrechnungen an Pulverdaten (Raumgruppe Fd3m ; allgemeine Formel $A[B_2]O_4$ mit A in 8a, B in 16d und O in 32e; a = 8,425 Å)für den Verteilungsvorschlag $Li[RhRu]O_4$ ergaben einen Zuverlässigkeitsfaktor von R' = 5,98% ($R' = \sum |I_o - I_c| / \sum I_c$; x = 0,743; $B_{Li(8a)} = 0,5$; $B_{Rh,Ru(16d)} = 0,5$ sowie $B_{O(32e)} = 1,0$);Tabelle 22).

Hieraus geht hervor, daß das Oktaederteilgitter mit den Edelmetall-Ionen Ruthenium und Rhodium besetzt ist, während sich das Lithium in den Tetraederlücken befindet. Da aufgrund des praktisch identischen Streuvermögens von Rhodium und Ruthenium zwischen den beiden Ionensorten röntgenographisch nicht unterschieden werden kann, sind keine Aussagen über das Rh:Ru-Verhältnis möglich, so daß die Zusammensetzung des Spinells mit $Li[Rh,Ru]_2O_4$ anzugeben ist.

Bei keiner der im System $LiRhRu_{1-x}Mn_xO_4$ ($0 \leq x \leq 1$) dargestellten Verbindungen ließ sich bei der Behandlung mit kalter und heißer 30% KOH ein Angriff feststellen. Während Kochen in konzentrierter HCl, H_2SO_4 oder Königswasser im Falle der Rhodium-freien Spinelle $LiMnRuO_4$ bzw. $LiFeRuO_4$ zu einer partiellen Lösung führte, erkennbar an einer intensiven Verfärbung der überstehenden Flüssigkeit (s. unter 3. und 6.) waren bei $Li[Rh,Ru]_2O_4$ auch nach 2-stündigem Kochen in Königswasser oder HBr (48%) keine Anzeichen einer Verfärbung zu erkennen, womit ausgeschlossen werden kann, daß Ruthenium oder Rhodium , deren Ionen intensiv gefärbte Lösungen ergeben, in den verwendeten Säuren in Lösung gegangen sind. Auch die durchgeführte Gewichtsanalyse liegt mit etwa 3% Abnahme weit unter den bei $LiMnRuO_4$ und $LiFeRuO_4$ festgestellten Gewichtsverlusten von bis zu 28%.

Die Untersuchung des bei der Königswasser-Behandlung erhaltenen Rückstandes ergab, daß dieser aus einer einheitlichen Spinellphase besteht, deren Gitterkonstante mit 8,433 Å nur geringfügig höher liegt, als diejenige der eingesetzten Verbindung (a = 8,425 Å).Dies entspricht nicht den bei $LiMnRuO_4$ gemachten Erfahrungen, bei denen die Lithium-Extraktion jeweils zu einer

Tabelle 22 Röntgeninterferenzen von $Li[Rh,Ru]_2O_4$
Zählrohraufnahme mit CuK_α -Strahlung
kubisch: a = 8,425 Å
Beobachtete (I_o) und berechnete (I_c) Intensitäte

$\sin^2\vartheta \cdot 10^4$ gef.	ber.	α_1=1/ α_2=2 $\bar{\alpha}$ = -	hkl	I_o	I_c
251	251	-	111	994,1	1000,0
0	669	-	220	0	1,2
922	919	1	311	551,5	559,3
924	924	2			
1005	1003	1	222	348,5	305,1
1011	1008	2			
1339	1337	1	400	488,7	479,1
1346	1344	2			
1590	1588	1	331	200,9	185,2
1597	1596	2			
0	2009		422	0	0,3
2258	2256	1	511	171,6	151,3
2271	2268	2	333		35,7
2674	2675	1	440	270,0	284,1
2690	2688	2			
2928	2926	1	531	129,8	150,5
2945	2940	2			
0	3014		442	0	0
0	3349		620	0	0,1
3601	3612	1	533	57,6	54,9
3617	3612	2			
3682	3678	1	622	115,1	125,9
3701	3696	2			
4015	4012	1	444	115,1	79,3
4037	4032	2			
4267	4263	1	551	69,1	43,9
4289	4284	2	711		33,0
0	4688		642	0	0
4932	4931	1	553	72,2	57,7
4959	4956	2	731		37,2

deutlichen Erniedrigung der Gitterkonstanten geführt hat (vgl.3. und 6.).
Ebenfalls ließ sich eine geänderte Intensitätsabfolge der Röntgenreflexe im Falle von $Li[Rh,Ru]_2O_4$ nicht erkennen (vgl. Abb. 3) Die Spinellphase $Li[Rh,Ru]_2O_4$ ist außerordentlich stabil, auch durch stark oxidierende Schmelzen konnte die Verbindung nicht vollständig aufgeschlossen werden, es verbleibt ein schlecht kristallisierter Rückstand, in dem neben starken Verunreinigungen möglicherweise noch eine Spinellphase mit einem stark erniedrigten a-Wert von etwa 8,27 Å zu erkennen ist. Eine Li-Analyse des Rückstandes war demnach nicht durchzuführen. Dagegen ließ sich nach Extraktion mit HCl (pH 5) im Filtrat 0,5% Lithium und im Falle von Königswasser 2,19% Lithium (bei vollständiger Li-Extraktion 2,54% Li) nachweisen. Da die entsprechenden Rückstände mit den verwendeten Schmelzen - ebenso wie $Li[Rh,Ru]_2O_4$ - nicht aufgeschlossen werden konnten, sind keine Angaben über den verbleibenden Li-Gehalt möglich. Wird der bei der Darstellung eingesetzte Überschuß an Li_2CO_3 berücksichtigt, der während der Reaktion nicht verschwunden sein könnte, ließe sich die Herkunft des in den Filtraten beobachteten Lithiums durch eine während der Säurebehandlung erfolgte Lösung der dem Spinell noch anhaftenden Li-Reste erklären, welche auf Grund des geringen Streuvermögens röntgenographisch nicht erkennbar sind.

8.1.2 $Li_{1-z}Cu_zRhRuO_4$

Im System $Li_{1-z}Cu_zRhRuO_4$ wurde versucht über Festkörperreaktion (wie in 8.1.1.) für z = 0,25 und z = 0,5 Cu-haltige Spinelle darzustellen. Ebenso wie im System $LiRhRu_{1-x}Mn_xO_4$ mit $x \leq 0,2$ ließen sich jedoch erst nach Zuwaage von Li_2CO_3 röntgenographisch einheitliche Spinelle darstellen, so daß keine exakten Aussagen über das im Spinell vorhandene Li:Cu-Verhältnis möglich sind. Gemeinsam mit dem nicht genau bestimmbaren Rh:Ru-Verhältnis ist demnach die Zusammensetzung der Cu-haltigen Spinelle mit (Li,Cu)-$[Rh,Ru]_2O_4$ anzugeben (aus Gründen der Vereinfachung der Schreibweise wird im folgenden jeweils von der eingewogenen Stöchiometrie ausgegangen, die Unsicherheit bei der Zusammensetzung jedoch durch Anführungszeichen zum Ausdruck gebracht).

Tabelle 23 Röntgeninterferenzen von "$Li_{0,5}Cu_{0,5}RhRuO_4$"
Zählrohraufnahme mit CuK_α -Strahlung
kubisch: a = 8,435 Å
Beobachtete (I_o) und berechnete (I_c) Intensitäten

$\sin^2\vartheta \cdot 10^4$ gef.	ber.	α_1=1/ α_2=2 $\bar{\alpha}$ = -	hkl	I_o	I_c
248	250	-	111	995,9	1000,0
666	668	-	220	32.2	66,9
917	918	-	311	690,8	736,4
999	1000	1	222	335,5	340,5
1005	1005	2			
1332	1334	1	400	365,9	331,1
1339	1340	2			
1582	1584	1	331	132,1	73,32
1592	1592	2			
0	2004		422	0	7,6
2248	2251	1	511]	201,9	202,3]
2259	2262	2	333]		25,1]
2666	2668	1	440	220,1	218,1
2680	2681	2			
2918	2918	1	531	89,6	84,2
2930	2933	2			
0	3007		442	0	1,4
0	3340		620	0	0,7
3582	3585	1	533	28,8	46,8
3600	3603	2			
3665	3669	1	622	71,4	93,9
3683	3687	2			
4001	4002	1	444	57,7	31,3
4020	4022	2			
4252	4252	1	551]	30,4	24,1]
4272	4274	2	711]		9,1]
0	4677		642	0	3,5
4917	4919	1	553]	54,7	22,8]
4941	4944	2	731]		28,5]

Während die Gitterkonstanten im Spinell-System $Li_{1-x}Cu_xMnRuO_4$ relativ stark ansteigen (x = 0: a = 8,297 Å; x = 0,5: a = 8,348 Å), sind die Gitterkonstantenänderungen im System $Li_{1-z}Cu_zRhRuO_4$ vergleichsweise gering (Tabelle 21); der gefundene Wert für "$Li_{0,5}Cu_{0,5}RhRuO_4$" (z = 0,5) fällt mit 8,436 Å nur wenig höher aus wie der Wert für z = 0 (a = 8,429 Å).

Ein Zeichen für den Einbau von Cu kann jedoch in der gegenüber z = 0 beobachteten Änderung der Intensitätsabfolge der Röntgenreflexe gesehen werden (vgl. Tab. 22 und Tab. 23.). Ebenso wie der Einbau von Eisen in die Spinellphase $LiMn_{1-x}Fe_xRuO_4$ (vgl.6.1) gezeigt hat, bei dem anstelle des tetraedrisch koordinierten Li^+ partiell das stärker streuende Eisen eingebaut wird, treten auch hier zusätzliche Reflexe auf.

Daher wurden Intensitätsrechnungen an Pulverdaten des Spinells "$Li_{0,5}Cu_{0,5}RhRuO_4$" (Raumgruppe Fd3m ; allgemeine Formel $A[B_2]O_4$ mit A in 8a, B in 16d und O in 32e) durchgeführt und die Kationenverteilung über die Positionen 8a und 16d variiert. Dabei ergab der Verteilungsvorschlag $(Li_{0,5}Cu_{0,5})_{8a}[RhRu]_{16d}O_4$ mit einem Sauerstoffparameter x = 0,724, sowie B_{Cu} = 4,0, $B_{Rh,Ru}$ = 2,8 und B_{Li} = 3,0 mit 9,85% den niedrigsten R'- Wert ($R' = \sum|I_o - I_c| / \sum I_c$). Bei Einbau von Edelmetall-Ionen auf die Tetraederplätze verschlechtert sich der R`-Wert signifikant, so daß davon ausgegangen werden kann, daß die 8a-Plätze ausschließlich von Li- und Cu-Ionen besetzt sind (I_o und I_c in Tab. 23).

Ebenso wie $LiRhRuO_4$ wurde auch "$Li_{0,5}Cu_{0,5}RhRuO_4$" 2h mit Königswasser gekocht. Im Rückstand verbleibt ein röntgenographisch einheitlicher Spinell, dessen Gitterkonstante mit 8,418 Å etwas kleiner ausfällt als die der eingesetzten Verbindung mit 8,435 Å. Die andeutungsweise beobachtete Änderung der Reflexintensitäten fällt jedoch im Vergleich zu dem bei $LiMnRuO_4$ beobachteten Verhalten sehr gering aus. Bei Kochen in heißgesättigter $K_2S_2O_8$-Lösung erniedrigt sich der Gitterparameter nochmals auf den Wert a = 8,409 Å.

8.2 Schwingungsspektren und elektrische Leitfähigkeit

Die IR-Spektren einiger Spinelle aus den Systemen $LiRhRu_{1-x}Mn_xO_4$ sowie "$Li_{0,5}Cu_{0,5}RhRuO_4$" zeigt Abbildung 14.

Den IR-Spektren aus dem System $LiRhRu_{1-x}Mn_xO_4$ $(0,3 \leq x \leq 1)$ kann entnommen werden, daß mit sinkendem Ruthenium-Gehalt ein Intensitätsgewinn bei zunehmend besserer Auflösung auftritt, woran ein Rückgang der Zahl an freien Elektronen zu erkennen ist. Hiermit übereinstimmend ist der Gang der spezifischen Widerstände, welche von $9,75 \cdot 10^2\ \Omega$cm (x = 0,3) auf $1,85 \cdot 10^5\ \Omega$cm (x = 1,0) ansteig (Tabelle 21). Im Vergleich zu x = 0,3 zeigt das für x = 0 mit $\varrho_{298K} = 8,4 \cdot 10^{-1}\ \Omega$cm beobachtete Spektrum eine unerwartet starke Strukturierung, die möglicherweise auf anhaftende Li-Verbindungen (s. unter 8.1.1) zurückzuführen ist. Hierfür spricht das nach der Säurebehandlung aufgenommene Spektrum (s.u.).

Bei Einbau von Kupfer geht die Bandenstrukturierung stark zurück und zeigt für "$Li_{0,5}Cu_{0,5}RhRuO_4$" eine starke Überlagerung durch eine kontinuierliche Absorption. Damit verbunden ist die Erniedrigung des spezifischen Widerstandes um etwa zwei Zehnerpotenzen auf $8,7 \cdot 10^{-1}\ \Omega$cm (Tab.21) gegenüber dem an $Li[Rh,Ru]_2O_4$ gemessenen Wert.

Während bei den Li-armen Spinellen $Li_{1-y}MnRuO_4$ bzw. $Li_{1-y}FeRuO_4$ gegenüber y = 0 ein signifikanter Anstieg der Leitfähigkeit zu beobachten war (s. unter 3. und 6.), ist ein solcher Effekt nach der Säurebehandlung von $Li[Rh,Ru]_2O_4$ bzw. "$Li_{0,5}Cu_{0,5}RhRuO_4$" nicht festzustellen. Im Fall der Cu-haltigen Verbindung liegt der spezifische Widerstand nach der Säurebehandlung mit $8,4 \cdot 10^{-2}\ \Omega$cm nur um etwa den Faktor 5 niedriger als bei der eingesetzten Verbindung ($51,8 \cdot 10^{-2}\ \Omega$cm; Werte nach der 4-Punkt-Methode gemessen; Tab. 21), während für $Li[Rh,Ru]_2O_4$ der Rückgang etwa zwei Zehnerpotenzen beträgt.

Nach der Säurebehandlung von $Li[Rh,Ru]_2O_4$ und "$Li_{0,5}Cu_{0,5}RhRuO_4$" werden praktisch strukturlose IR-Spektren erhalten. Für den Spinell $Li[Rh,Ru]_2O_4$ ist der Unterschied gegenüber dem unbehandelten Präparat besonders groß. Da die geringe Strukturierung mit der beobachteten elektrischen Leitfähigkeit für das säurebehandelte Präparat in Einklang steht, kann in diesem Fall eine

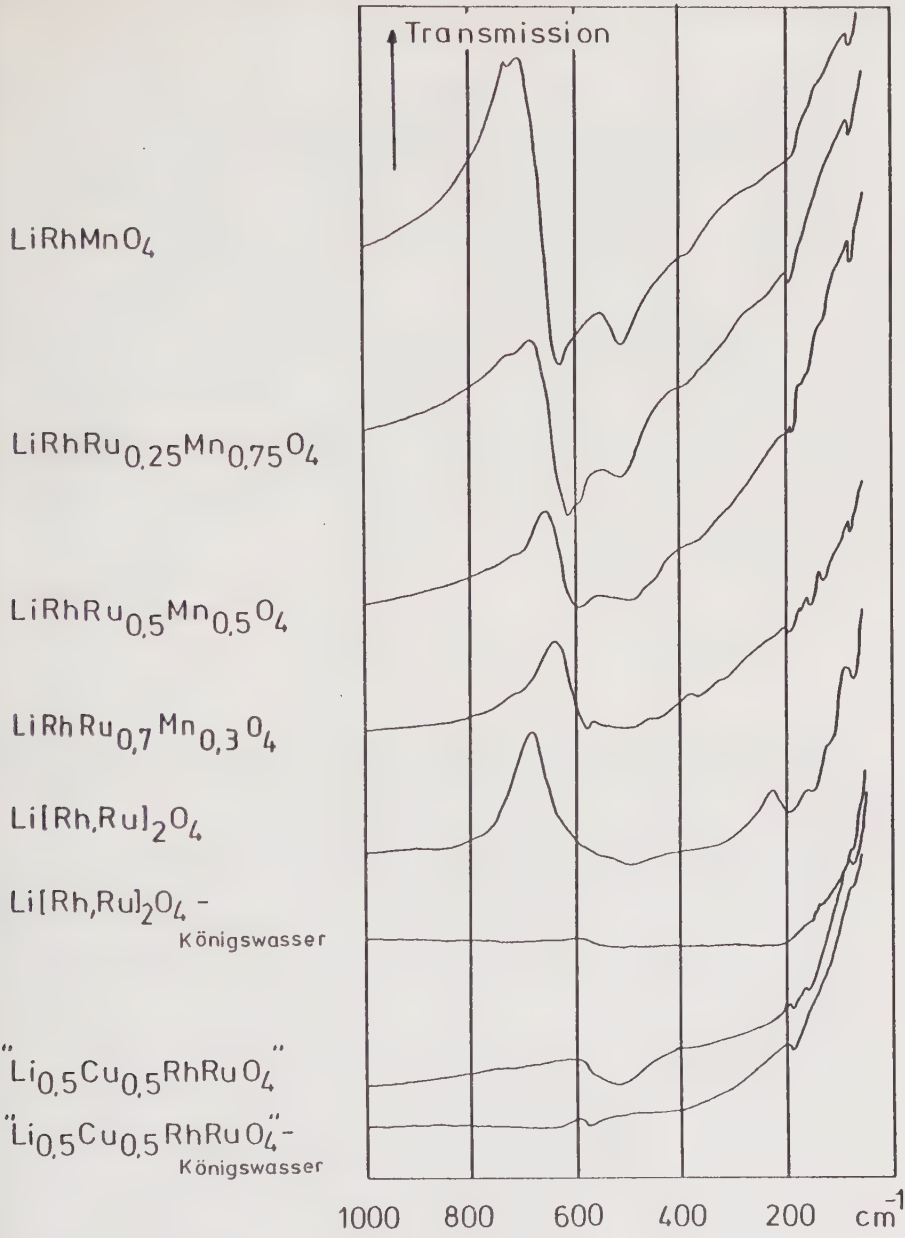


Abb. 14: IR-Spektren aus dem System $Li_{1-z}Cu_zRhRu_{1-x}Mn_xO_4$ (zur besseren Übersicht wurde der Ordinatenmaßstab gegeneinander verschoben).

Verfälschung durch anhaftende Reste einer weiteren Li-Verbindung ausgeschlossen werden. Nachdem die Säurebehandlung mit keiner nennenswerten Gitterkonstanten-Änderung verbunden ist, muß die für x = 0 gebildete Spinell-Phase die gleiche Zusammensetzung besitzen wie im unbehandelten Präparat. Die nach der Säurebehandlung beobachteten Änderungen im IR-Spektrum und in der elektrischen Leitfähigkeit sind daher als ein Zeichen dafür anzusehen, daß das unbehandelte Präparat auf Grund des eingesetzten Überschusses von Li_2CO_3 noch leicht verunreinigt ist, nach der Säure-Behandlung jedoch ein einheitlicher Spinell vorliegt.
Wie die IR-Spektren des Spinells "$Li_{0,5}Cu_{0,5}RhRuO_4$" vor und nach der Säurebehandlung zeigen, ist auch in diesem Fall eine leichte Verunreinigung durch eine anhaftende Li-Verbindung nicht auszuschließen.

8.3 Diskussion

Während zahlreiche Li-Spinelle mit oktaedrisch koordiniertem Rh^{3+} (t_{2g}^6) bekannt sind, fehlen Angaben über Verbindungen, welche Rhodium in Kombination mit einem weiteren Edelmetall enthalten. Mit $Li\left[Rh,Ru\right]_2O_4$ und den Verbindungen aus dem System $LiRhRu_{1-x}Mn_xO_4$ gelang erstmals die Synthese derartiger Spinelle.
Im Gegensatz zu den Spinellen, die Ruthenium als alleinige Edelmetallkomponente enthalten, scheint $Li\left[Rh,Ru\right]_2O_4$ einer Li-Auslagerung durch Säuren nicht zugänglich zu sein. Die bei den Extaktionsversuchen erhaltenen Ergebnisse (vgl. 8.1) decken sich nicht mit den an anderen Ruthenium-haltigen Spinellen gemachten Erfahrungen (vgl. 3.2 und 6.2). Um zu klären , ob an Spinellen mit einem teilweise durch Rhodium besetzten Oktaederteilgitter die für eine Li-Extraktion erforderliche Redoxreaktion generell nicht stattfindet, wurden $LiRhMnO_4$ und $LiRhTiO_4$ (Darstellung ebenso wie die unter 8.1.1 beschriebenen Spinelle; T_{max} = 1000°C) unter den gleichen Bedingungen wie $Li\left[Rh,Ru\right]_2O_4$ in Königswasser gekocht. Die überstehende Flüssigkeit verfärbt sich dabei jeweils nur sehr schwach bräunlich bzw. braun-rötlich. Die Gitterkonstanten blieben mit 8,316 Å gegenüber 8,315 Å ($LiRhMnO_4$) bzw. mit 8,391 Å gegenüber 8,391 Å ($LiRhTiO_4$) unverändert. Ebenso ließen die

Röntgenaufnahmen der Rückstände keine Anzeichen auf geänderte Röntgenreflexintensitäten erkennen. Mit ~5% für $LiRhMnO_4$ und 1,5% für $LiRhTiO_4$ fallen die Gewichtsabnahmen ähnlich gering aus wie bei $LiRhRuO_4$. Im Filtrat von $LiRhMnO_4$ ließen sich etwa 0,46% Lithium nachweisen, dagegen war im Filtrat von $LiRhTiO_4$ überhaupt kein Lithium festzustellen.

Weiter wurde ein Spinell aus dem System $LiRhRu_{1-x}Mn_xO_4$ mit x = 0,5 in die Untersuchung miteinbezogen, der durch stöchiometrische Einwaage ohne Zuwiegen von Li_2CO_3 dargestellt werden konnte. Auch bei $LiRhRu_{0,5}Mn_{0,5}O_4$ änderte sich die Gitterkonstante nach dem Kochen mit Königswasser nicht merklich (a = 8,390 Å gegenüber 8,391 Å). Mit etwa 0,4% Lithium blieb der im Filtrat nachgewiesene Lithium-Gehalt ähnlich niedrig wie bei $LiRhMnO_4$.

Diese Ergebnisse zeigen, daß bei den Spinellen $LiRhMnO_4$, $LiRhTiO_4$ und $LiRhRu_{0,5}Mn_{0,5}O_4$- ebenso wie bei $Li\left[Rh,Ru\right]_2O_4$- keine der für eine Li-Extraktion typischen Merkmale (s. z.B. unter 3) auftritt. Bei den drei Verbindungen ist das Oktaederteilgitter je zur Hälfte mit Rhodium besetzt; wird für dieses die Oxidationsstufe +3 sowie die low-Spin-Konfiguration t_{2g}^6 angenommen, ist das Ausbleiben der mit der Li-Extraktion verbundenen Redoxreaktion dann verständlich, wenn die Rh^{3+}-Ionen ihre Wertigkeit nicht zu ändern vermögen. In den Spinellen $LiRhMnO_4$, $LiRhRu_{0,5}Mn_{0,5}O_4$ und $LiRhTiO_4$, deren Oktaederteilgitter stets zur Hälfte durch Rhodium besetzt ist, wird dadurch der mit der Li-Auslagerung verbundene Elektronenaustausch blockiert. Der Spinell $Li\left[Rh,Ru\right]_2O_4$ verhält sich analog. In diesem Zusammenhang erhebt sich die Frage, wie hoch die Rh-Konzentration in der $\left[B_2\right]_{16d}O_4$-Matrix sein muß, um den Elektronenaustausch zu unterbinden. Zur Klärung könnte beispielsweise eine Variation des Rh/Ru-Verhältnisses im System $LiRh_{1-x}Ru_xMnO_4$ beitragen. Aus Zeitgründen mußten diese Untersuchungen jedoch unterbleiben. In dem Spinell "$Li_{0,5}Cu_{0,5}RhRuO_4$" sollte sich in gleicher Weise wie bei $Li\left[Rh,Ru\right]_2O_4$ das Oktaederteilgitter nicht an dem Elektronenaustausch beteiligen. Wäre dagegen der Cu-haltige Spinell "$Li_{0,5}Cu_{0,5}RhRuO_4$" einer Li-Extraktion trotzdem zugänglich, wie die Gitterkonstantenänderung vermuten läßt, könnte dies nur bei einer gleichzeitigen Oxidation anderer am Aufbau des Gitters beteiligter Kationen möglich sein.

9. System $Li_{1-y}Mn_{1+x}Ir_{1-x}O_4$

9.1. Darstellung,Struktur und Analyse

Die Darstellung der Spinelle im System $LiMn_{1+x}Ir_{1-x}O_4$ erfolgte wie unter 14.2 beschrieben. Die 1/100 molaren, in einer Achatreibschale innig verriebenen stöchiometrischen Gemische aus Li_2CO_3, Mn- und Ir-Pulver wurden bei Temperaturen von etwa 800-850°C bis zum Erreichen der Gewichtskonstanz ungefähr 2 - 3 Tage geglüht. Daran schlossen sich mehrere Glühperioden bei Temperaturen bis maximal 950°C an. Dazwischen wurde erneut fein verrieben und der Reaktionsfortgang röntgenographisch und gravimetrisch verfolgt. Die ermittelten Gewichte erreichten bei 850°C jeweils die für vollständige Oxidation berechneten Werte.
Untersuchungen in den Systemen Co-Ru-O und Co-Ir-O hatten bereits ergeben, daß die Darstellung von Ir-haltigen Spinellen deutlich größere Schwierigkeiten bereitet als diejenige der entsprechenden Ru-Verbindungen (30). Bei den Versuchen zur Synthese von Ir-haltigen Li-Spinellen wurden entsprechende Erfahrungen gemacht. Während in der Reihe $LiMn_{1+x}Ru_{1-x}O_4$ kubisch kristallisierende Ru-Spinelle für $0 \leq x < 1$ gebildet wurden, ist der Existenzbereich der Ir-haltigen Spinelle nach den vorliegenden Untersuchungen auf das schmale Gebiet um $0,7 \leq x < 1$ beschränkt. Ein Ir-reicherer Ansatz ($x = 0,5$) enthält neben einem Spinell mit praktisch der gleichen Gitterkonstanten wie für $x = 0,7$ bereits erhebliche Anteile an IrO_2. Versuche durch Temperaturerhöhung auf 975°C das Edelmetalloxid mit der Spinellphase zur Reaktion zu bringen führten nicht zum Erfolg, vielmehr erfolgt Reduktion des Oxids zum Metall. Die Gitterkonstante der Spinellphase vergrößert sich beim Einbau von Iridium sehr stark (Abb. 15), gegenüber $LiMn_2O_4$ ($x = 0$; $a = 8,245$ Å) beträgt der a-Wert für $LiMn_{1,7}Ir_{0,3}O_4$ 8,302 Å. Die erhaltenen Gitterkonstanten sind gemeinsam mit den Werten aus dem System $LiMn_{1+x}Ru_{1-x}O_4$ in Tabelle 24 zusammengestellt.

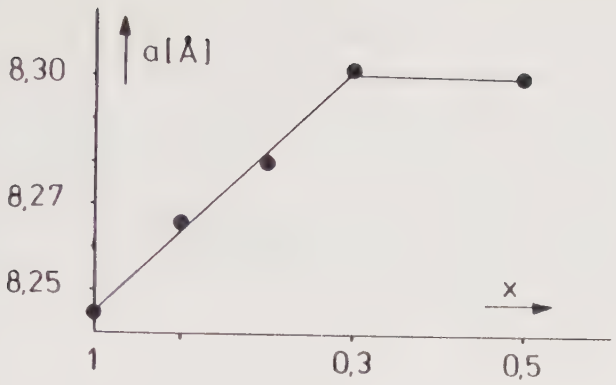


Abbildung 15 Gitterkonstanten im System $LiMn_{1+x}Ir_{1-x}O_4$ in Abhängigkeit von x

Tabelle 24

Vergleich der Gitterkonstante a (Å; ± 0,005) von Spinellen im System $LiMn_{1+x}Ir_{1-x}O_4$ und $LiMn_{1+x}Ru_{1-x}O_4$ und Dichtewerte ($g \cdot cm^{-3}$; ±0,05) im System $LiMn_{1+x}Ir_xO_4$

x	$LiMn_{1+x}Ir_{1-x}O_4$	Dichte gef.	Dichte ber.	$LiMn_{1+x}Ru_{1-x}O_4$
1	-	-	-	8,297
0,25	-	-	-	8,285
0,5	8,300 *	-	-	8,275
0,7	8,302	4,88	5,153	
0,75		-	-	8,260
0,8	8,280	4,68	4,873	
0,9	8,266	-	4,578	
1,0	8,245 (34)	-	4,285	8,245 (34)

*: inhomogen

Die an $LiMn_{1,7}Ir_{0,3}O_4$ und $LiMn_{1,8}Ir_{0,2}O_4$ gemessenen Pyknometerdichten liegen mit 4,88 $g \cdot cm^{-3}$ (x = 0,7) und 4,68 $g \cdot cm^{-3}$ (x = 0,8) innerhalb der zulässigen Fehlergrenze (Tab. 24).
Ebenso wie die Spinelle im System $LiMn_{1+x}Ru_{1-x}O_4$ scheint der Ir-haltige Spinell $LiMn_{1,7}Ir_{0,3}O_4$ einer Lithium-Auslagerung zugänglich zu sein. Durch Kochen in 10^{-1}n HCl verringert sich die Gitterkonstante auf einen Wert a = 8,161 Å. In konzentrierten Säuren (HBr) dagegen löst sich der Spinell auf.
Aus Zeitgründen mußte auf eine eingehende Untersuchung verzichtet werden.

9.2 Schwingungsspektren und elektrische Leitfähigkeit

Das IR-Spektrum von $LiMn_{1,7}Ir_{0,3}O_4$ zeigt Abb. 16 gemeinsam mit den Spektren von $LiMn_{1,75}Ru_{0,25}O_4$ und $LiMn_2O_4$. Ein Vergleich der Spektren ergibt, daß mit dem Einbau von Ruthenium in den Edelmetall-freien Spinell $LiMn_2O_4$ eine beginnende Überlagerung durch eine kontinuierliche Absorption und damit ein Anstieg der Zahl an freien Ladungsträgern zu beobachten ist. Dagegen zeigt das IR-Spektrum des Ir-haltigen Spinells nur geringe Unterschiede zu $LiMn_2O_4$. Die aus den Leitfähigkeitsmessungen erhaltenen Ergebnisse weisen in dieselbe Richtung, sowohl für $LiMn_2O_4$ als auch für $Li_{1,7}Ir_{0,3}O_4$ konnte mit der Widerstandsmeßbrücke (s. 13.) innerhalb des maximal zur Verfügung stehenden Meßbereichs bis $10^6 \Omega$ kein Widerstand abgeglichen werden. Dagegen ließ sich an dem Ru-haltigen Spinell $LiMn_{1,75}Ru_{0,25}O_4$ ein Widerstand von $1 \cdot 10^6 \Omega$ cm bestimmen.

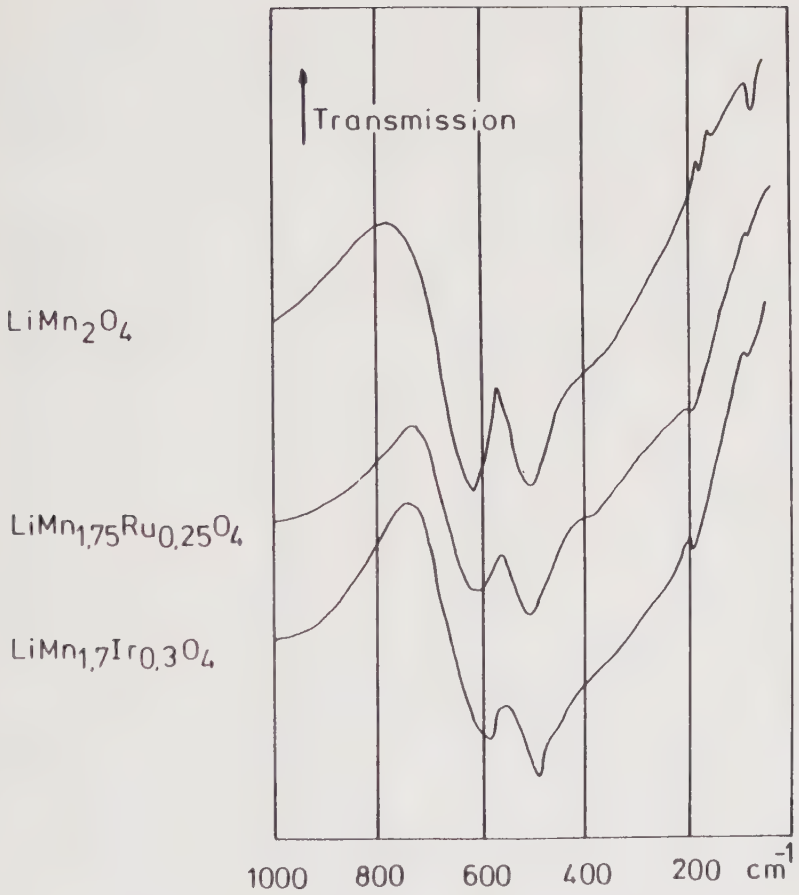


Abb. 16 IR-Spektren von $LiMn_2O_4$, $LiMn_{1,7}Ir_{0,3}O_4$ und $LiMn_{1,75}Ru_{0,25}O_4$; (zur besseren Übersicht wurde der Ordinatenmaßstab gegeneinander verschoben).

9.3. Diskussion

Eine Ir-haltige Spinellphase $LiMn_{1+x}Ir_{1-x}O_4$ existiert nur innerhalb sehr enger Grenzen ($0,7 \leq x \leq 1,0$); während in dem entsprechenden Ru-System die Darstellung von $LiMnRuO_4$ gelang, konnte ein Spinell der Zusammensetzung $LiMnIrO_4$ nicht erhalten werden. Die Gitterkonstante von $LiMn_{1,7}Ir_{0,3}O_4$ ist mit a = 8,302 Å deutlich größer als diejenige von $LiMn_2O_4$ (a = 8,245 Å), was ebenso wie in dem entsprechenden Ru-System $LiMn_{1+x}Ru_{1-x}O_4$ auf die Gegenwart größerer Ionen hindeutet (Ir^{4+}: 0,625Å; Ru^{4+}: 0,620Å; Mn^{4+}: 0,53 Å (alle Ionenradien nach (41)). Mit Hilfe der Ionenradien läßt sich aber nicht erklären, weshalb die Zellabmessungen im System $LiMn_{2-x}Ir_xO_4$ sehr viel rascher anwachsen als in den entsprechenden Ru-Verbindungen, da Ir^{4+} nur unwesentlich größer ist als Ru^{4+}. Ein entsprechender Effekt wird übereinstimmend bei anderen isotypen polynären Ir- bzw. Ru-Oxiden beobachtet (42-45). Ebenso besitzt der Spinell $Co_{2,5}Ir_{0,5}O_4$ aus dem Spinell-System $Co_{3-x}Ir_xO_4$ mit einem Zellparameter a = 8,230 Å (30) eine wesentlich größere Gitterkonstante als die entsprechende Ru-Verbindung $Co_{2,5}Ru_{0,5}O_4$ mit a = 8,200 Å.
Möglicherweise kann ein Zusammenhang zwischen den Zellabmessungen, der Bandstruktur und der Zahl der ungepaarten d-Elektronen des Edelmetalls hergestellt werden.
Wird für Iridium und Ruthenium jeweils das Vorliegen einer low-spin - Konfiguration angenommen, verfügt das Iridium für dieselbe Oxidationsstufe über eine um ein ungepaartes Elektron verminderte Elektronenzahl, wobei der Gitterzusammenhalt umso fester zu sein scheint, je mehr ungepaarte d-Elektronen im Gitter vorhanden sind. Damit ließe sich die größere Gitterkonstante der Iridiumhaltigen Verbindung mit einer Abnahme der ungepaarten d-Elektronenzahl erklären. Wie aus einer Gegenüberstellung der elektrischen Leitfähigkeit von $LiMn_{1,7}Ir_{0,3}O_4$ und $LiMn_{1,75}Ru_{0,25}O_4$ sowie deren Schwingungsspektren hervorgeht, besitzt die Iridium-Verbindung trotz höheren Edelmetallanteils die geringere elektrische Leitfähigkeit, was durch das Vorliegen einer verminderten Anzahl an freien Elektronen im Ir-haltigen Spinell erklärbar wäre.

10. Systeme $LiMn_{1-x}M_xRuO_4$ mit M = Co, Cr

10.1 Darstellung und röntgenographische Untersuchungen

Die Darstellung der Spinelle im System $LiMn_{1-x}M_xRuO_4$ (M = Co, Cr) erfolgte wie unter 14.2 beschrieben. Die 1/100 molaren, in einer Achatreibschale innig verriebenen stöchiometrischen Gemische aus Li_2CO_3, Mn-, Ru- und Co-Pulver sowie Cr_2O_3 (aus $(NH_4)_2Cr_2O_7$) wurden bei Temperaturen von etwa 800-850°C bis zum Erreichen der Gewichtskonstanz ungefähr 2 - 3 Tage geglüht. Daran schlossen sich mehrere Glühperioden bis maximal 1300°C (für x = 0 betrug T_{max}=1200°C) an. Dazwischen wurde erneut fein verrieben und der Reaktionsfortgang röntgenographisch und gravimetrisch verfolgt. Die Präparate mit $0 \leq x \leq 1$ (System $LiMn_{1-x}Co_xRuO_4$) und $0 \leq x \leq 0,5$ (System $LiMn_{1-x}Cr_xRuO_4$) fielen röntgenographisch einheitlich an. Im kubischen Spinell $LiMnRuO_4$ läßt sich das Mangan durch Kobalt ersetzen, wobei die Gitterkonstanten mit steigendem Co-Gehalt abnehmen (Tab. 25 und Abb 17). Dies deckt sich mit den im System $Co_{2,3-x}Mn_xRu_{0,7}O_4$ gemachten Erfahrungen, wo mit sinkendem Mangan-Gehalt ebenfalls eine Gitterkontraktion auftritt (30).

In gleicher Weise wie beim Einbau von Co führt auch die Cr-Substitution zu einer Erniedrigung der Zellkonstanten (Tab. 25). Die Darstellung Cr-reicherer Verbindungen mit $x > 0,5$ gelang unter den gewählten Darstellungsbedingungen nicht. Ein Ansatz mit x = 1 ($LiCrRuO_4$) zeigt neben einer Spinellphase (a = 8,274 Å) noch erhebliche Anteile an unreagiertem RuO_2, welches bei der verwendeten Höchsttemperatur von 1300°C nicht mehr in die Spinellphase hineinreagierte. Wie die Gewichtsanalysen ergaben verflüchtigt sich bei diesen hohen Temperaturen das Edelmetall-Oxid bereits in erheblichen Anteilen (über Transportreaktionen wie unter 3.2 beschrieben), so daß auf eine Fortführung der Experimente verzichtet wurde.

Durch geeignete Darstellungsbedingungen wie z.B. naßchemische Methoden sollte jedoch die Synthese von $LiCrRuO_4$ über reaktivere Ausgangsverbindungen, die eine Herabsetzung der Temperatur erlauben, möglich sein.

Während $LiMnRuO_4$ ein Röntgendiagramm mit intensiven, scharfen Reflexen und einer gut ausgebildeten $\alpha_1\alpha_2$-Aufspaltung zeigt (Abb.3), führt der Einbau von Co zu einem Rückgang der Röntgenintensitäten. Die Spinelle mit x = 0,25 und 0,75 zeigten noch schlanke, symmetrische Röntgenreflexe, dagegen liefert $LiCoRuO_4$ ein schlecht aufgelöstes Röntgendiagramm mit breiten Linien, die in einigen Fällen (z.B. 311-Reflex) eine deutliche Asymmetrie aufweisen.

Da im Gegensatz zu $LiMnRuO_4$ die Darstellungstemperatur um ~100 °C höher liegt (T_{max} = 1300 °C; bei 1200 °C waren noch deutlich Anteile an nicht umgesetzten RuO_2 erkennbar) ist möglicherweise mit einer beginnenden Zersetzung der Co-reichen Phase zu rechnen. Gleichartige Beobachtungen konnten bereits im System $Co_{3-x}Ru_xO_4$ (30) gemacht werden, wo bei den Co-reichen Ansätzen bei zu hohen Temperaturen eine Reduktion von Co^{3+} zu Co^{2+} erfolgt. Neben den Spinell-Reflexen waren dort die Linien von CoO deutlich erkennbar.

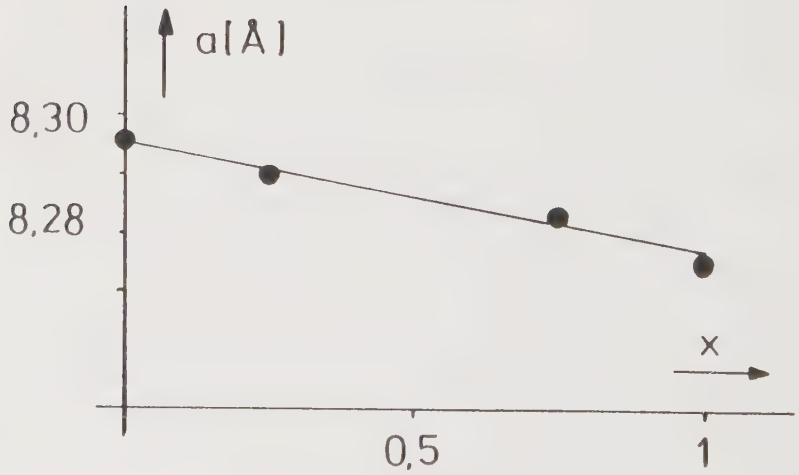


Abb. 17 Gitterkonstanten im System $LiMn_{1-x}Co_xRuO_4$

Tabelle 25 Gitterkonstanten (Å; ± 0,005) und spezifische Widerstände in den Systemen $LiMn_{1-x}M_xRuO_4$ (M: Co, Cr)

x	a	ϱ [Ωcm] (RT)
$LiMn_{1-x}Co_xRuO_4$		
0	8,297	$1,5 \cdot 10^3$
0,25	8,290	-
0,75	8,283	$1,1 \cdot 10^4$
1,0	8,275	-
$LiMn_{1-x}Cr_xRuO_4$		
0,25	8,287	-
0,5	8,290	$5,7 \cdot 10^2$
1,0	8,274*	-

*: inhomogen

Dagegen zeigt der Spinell $LiMn_{0,5}Cr_{0,5}RuO_4$ ebenso wie $LiMnRuO_4$ schlanke, intensive Reflexe. Zwischen den Röntgenaufnahmen der Cr- bzw. Co- substituierten Spinellen lassen sich in ähnlicher Weise wie bei $LiMnRuO_4$ und $LiFeRuO_4$ (vgl. 6.1) Abweichungen in der Intensitätsabfolge der Röntgenreflexe erkennen. Da das Streuvermögen der am Aufbau beteiligten Ionen praktisch übereinstimmt, ist mit Unterschieden in der Besetzung der Oktaeder- und Tetraederpositionen zu rechnen. Während in den Cr-haltigen Spinellen die Tetraederplätze, wegen der hohen Ligandenfeldstabilisierungsenergie von Cr^{3+} für die Oktaederplätze, ausschließlich von Lithium besetzt sein dürften, ist beim Einbau von Co in $LiMnRuO_4$ mit einer teilweisen Besetzung der Oktaederpositionen durch Lithium zu rechnen. Ein entsprechender Anteil des Kobalts bzw. Mangans müßte dann auf die Tetraederplätze wechseln, was in den Röntgendiagrammen erkennbar ist (siehe hierzu die ausführlichen Darstellungen im System $LiMn_{1-x}Fe_xRuO_4$ (Kap. 6); auf eine intensive Untersuchung der hier behandelten Systeme mußte aus Zeitgründen verzichtet werden).

10.2 Schwingungsspektroskopische Untersuchungen und elektrische Leitfähigkeit

Das IR-Spektrum von $LiMn_{0,5}Cr_{0,5}RuO_4$ zeigt Abb. 18 gemeinsam mit den Spektren von $LiMnRuO_4$ und $LiMn_{0,5}Fe_{0,5}RuO_4$ (ein Spinell $LiMn_{0,5}Co_{0,5}RuO_4$ lag zum Zeitpunkt der Untersuchung nicht vor). Ein Vergleich der Spektren zeigt, daß $LiMn_{0,5}Cr_{0,5}RuO_4$ gegenüber den beiden anderen Spinellen die stärkste Absorption aufweist, was für die größte Anzahl an freien Ladungsträgern spricht, ebenso fällt der spezifische Widerstand mit $5,7 \cdot 10^2\ \Omega$cm niedriger aus als der Wert für $LiMnRuO_4$ ($\rho = 1,5 \cdot 10^3\ \Omega$ cm) oder für $LiMn_{0,5}Fe_{0,5}RuO_4$ ($\rho > 10^6\ \Omega$cm).
Dagegen erhöht sich der spezifische Widerstand bei Einbau von Co in $LiMnRuO_4$ auf $1,1 \cdot 10^4\ \Omega$cm ($LiMn_{0,25}Co_{0,75}RuO_4$). Der beobachtete Gang der Leitfähigkeitsdaten und der Schwingungsspektren wäre unter der Annahme einer Beteiligung von 3d-Elektronen am Leitungsmechanismus erklärbar, da in der Reihe Cr^{3+}, Mn^{3+} (LS), Fe^{3+} (LS) und Co^{3+} (LS) sich die Zahl der ungepaarten Elektronen von 3 nach null verringert.
Ebenso wie in den hier untersuchten Systemen $LiMn_{1-x}M_xRuO_4$ (M = Co, Cr und Fe) nimmt in den Reihen $Co_{2,3-y}M_yRu_{0,7}O_4$ (M = Mn,Fe) die Konzentration an freien Ladungsträgern bei Einbau von Mangan und Eisen zu (30), obwohl der Ru-Gehalt konstant bleibt. Trägt auf der Seite des Rutheniums stets die gleiche Elektronenzahl zum Leitungsmechanismus bei, ist dieser Effekt nur unter gleichzeitiger Beteiligung der 3d-Elektronen zu verstehen.
Eine umfassende Diskussion der Eigenschaftsänderungen bei Einbau von Co und Cr in die Spinellphase $LiMn_{1+x}Ru_{1-x}O_4$ erscheint zu diesem Zeitpunkt verfrüht. Weitere Untersuchungen müßten folgen, z.B. der Einbau von Hauptgruppenelementen. Alle bisher in dem System $LiMn_{1-x}M_xO_4$ (M = Cr, Co) erzielten Ergebnisse fügen sich widerspruchslos an die bereits vorliegenden Daten in anderen Spinellsystemen an.

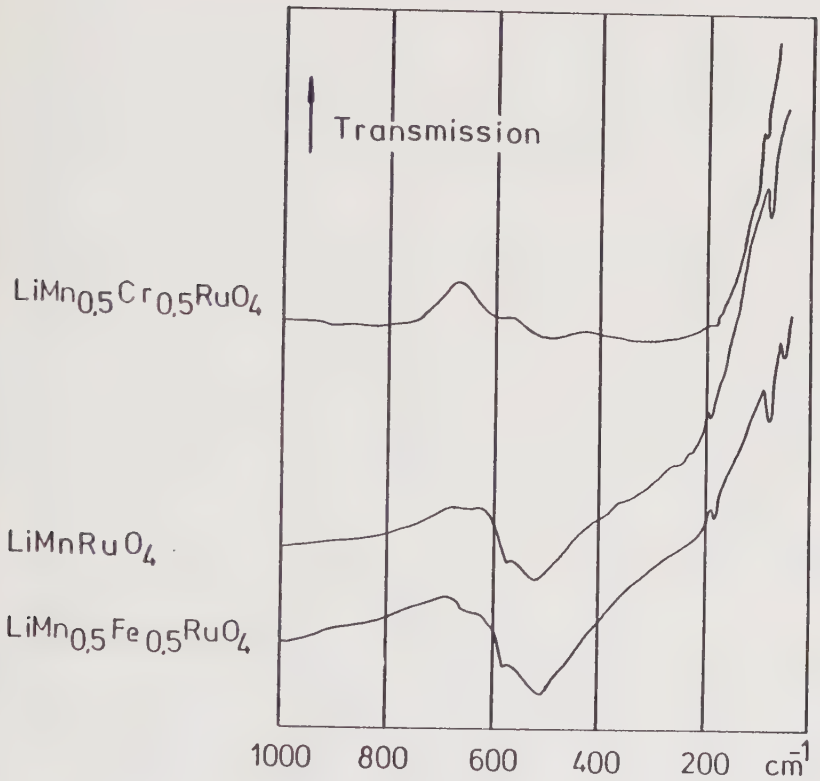


Abb 18 IR-Spektren von $LiMn_{0,5}Cr_{0,5}RuO_4$, $LiMnRuO_4$ $LiMn_{0,5}Fe_{0,5}RuO_4$

11. Untersuchungem über den Einbau von Cu und Rh in die Co-Ru-Spinellphase $Co_{2+x}Ru_{1-x}O_4$

11.1 System $Co_{2-x}Cu_xRuO_4$

Zur Darstellung der Spinelle im System $Co_{2-x}Cu_xRuO_4$ wurde das in einer Achatreibschale innig verriebene stöchiometrische Gemisch aus Co-, Cu- und Ru-Metallpulver (1/100 molare Ansätze) in Schiffchen aus Sinterkorund (vgl. 14.2) bei Temperaturen von etwa 850 °C bis maximal 1300 °C bis zur vollständigen Umsetzung erhitzt. Zwischen den einzelnen Glühphasen wurde erneut fein verrieben und der Reaktionsfortgang röntgenographisch und gravimetrisch verfolgt.

Für $x \leq 0{,}75$ ließen sich röntgenographisch einheitliche kubische Spinelle erhalten (Gitterkonstanten in Tab. 26). Die Cu-reichen Präparate mit $x = 0{,}9$; 1,0 und 1,25 enthielten dagegen neben einer kubischen Spinellphase noch Anteile an CuO und RuO_2. Glühen bei 1300 °C eines Präparates mit $x = 1$ führte zum Verschwinden der RuO_2-Reflexe und einem Intensitätsgewinn der CuO-Linien; die Gitterkonstante der darin enthaltenen Spinellphase liegt mit $a = 8{,}356$ Å deutlich über dem Wert für $Co_{1,25}Cu_{0,75}RuO_4$ ($a = 8{,}330$ Å). Für einen Ansatz $Co_{0,75}Cu_{1,25}RuO_4$ ($x = 1{,}25$) konnte durch Glühen bei 1200°C eine Spinellphase mit einem Zellparameter von etwa 8,345 Å erhalten werden. Die Röntgenaufnahme zeigt neben den Reflexen des Spinells intensive Linien von CuO und RuO_2. Da bereits erhebliche Gewichtsverluste zu messen waren, wurde auf eine Fortführung der Reaktion verzichtet.

Für die Präparate mit $0{,}9 \leq x \leq 1{,}25$ ließen sich nach den mehrere Stunden dauernden Glühzeiten bei Temperaturen zwischen 1200°C und 1300°C erhebliche Gewichtsverluste feststellen. Während sich im System $Co_{2-z}Zn_zRuO_4$ (31) für $z = 1{,}0$ und $z = 1{,}1$ nach Zuwaage von Ru-Metallpulver homogene Spinelle darstellen ließen, führte Nachwiegen der Edelmetall-Komponente im System $Co_{2-x}Cu_xRuO_4$ nicht zum Erfolg. Es werden ausnahmslos inhomogene Produkte erhalten.

Die Gitterkonstante der im Gemisch stets vorhandenen kubischen Spinellphase ($0{,}9 \leq x \leq 1{,}25$) nimmt mit steigender Darstellungstemperatur zu und erreicht bei der verwendeten Höchsttemperatur $T_{max.} = 1300$°C mit $a = 8{,}356$ Å ($x = 1$) den maximal zu

beobachtenden Wert.

Demnach scheint die obere Phasengrenze des Systems $Co_{2-x}Cu_xRuO_4$ ebenso wie im System $Co_{2-z}Zn_zRuO_4$ temperaturabhängig zu sein (31) und sich mit wachsender Temperatur nach höheren x-Werten zu verschieben. Eine Reindarstellung eines Spinells mit a = 8,356 Å gelang jedoch unter den verwendeten Reaktionsbedingungen nicht, da bei diesen hohen Temperaturen (T_{max} = 1300 °C) die Ru-Komponente über die Bildung höherer, flüchtiger Oxide teilweise entweicht, so daß neben Zersetzungsprodukten (CuO) Co-reichere Spinelle entstehen.

Für Co_2RuO_4 (x = 0) erwies sich neben der konventionellen Festkörperreaktion (vgl. 14.2.; Darstellung: 6 x 30 min + 3 x 5 min bei 1200°C) die Nitratmethode über Lösung als sehr erfolgreich (vgl. 14.2). Dieses Verfahren liefert hochreaktive Ausgangsprodukte, die sehr viel schneller zu dem Spinell Co_2RuO_4 reagieren (3 x 10 min bei 1100°C), als wenn über die herkömmliche Festkörpermethode verfahren wird. Der über die Lösung erhaltene Spinell hat mit a = 8,336 Å eine nur geringfügig kleinere Gitterkonstante als das Festkörperpräparat (a = 8,344 Å) und dürfte damit in seiner Zusammensetzung nahe an der von Co_2RuO_4 mit dem höchsten beobachteten Ru-Gehalt liegen (30).

Ein auf die Zusammensetzung $CoCuRuO_4$ berechneter Ansatz lieferte über die Nitratmethode einen röntgenographisch einheitlichen Spinell mit a = 8,330 Å. Da neben dem Ruthenium auch das Kupfernitrat flüchtig sein kann, könnte es sich bei dem dargestellten Spinell um eine Cu-ärmere Verbindung aus dem System $Co_{2-x}Cu_xRuO_4$ handeln, dessen Zusammensetzung jedoch nahe bei $Co_{1,25}Cu_{0,75}RuO_4$ (x = 0,75: a = 8,330 Å) liegen dürfte.

Der in Abb.19 für $0 \leq x \leq 1$ dargestellte Verlauf der Gitterkonstanten in Abhängigkeit von x zeigt starke Abweichungen von der Végard'schen Geraden. Nach anfänglicher Gitterkontraktion für ($x \leq 0,25$) steigt die Zellkonstante für höhere Cu-Gehalte wieder langsam an, liegt aber für x = 0,75 mit 8,330 Å immer noch deutlich niedriger wie der Wert für Co_2RuO_4 (8,344 Å).

Analysen, sowie die Bestimmung des Oxidationsgrades waren bei den dargestellten Verbindungen des Systems $Co_{2-x}Cu_xRuO_4$ nicht möglich, da sich die Cu-haltigen Spinelle -ebenso wie Co_2RuO_4- auch durch Kochen in HBr (48%) nicht vollständig auflösten.

Tabelle 26

Gitterkonstanten (Å; ± 0,005), Dichtewerte ($g \cdot cm^{-3}$; ± 0,05) und spezifische Widerstände ρ (Ωcm; 2-Pkt.- bzw. 4-Pkt.-Methode) in den Systemen: $Co_{2-x}Cu_xRuO_4$; $Co_{1,5-y}Cu_yRhRu_{0,5}O_4$ und $Co_{1,75-z}Cu_zRh_{0,5}Ru_{0,75}O_4$

x/y/z	a	Dichte gef.	Dichte ber.	ρ_{298K} 2-Pkt.	ρ_{298K} 4-Pkt.	ρ_{77K} 2-Pkt
$Co_{2-x}Cu_xRuO_4$						
0	8,344	6,10	6,468	7,9	-	$4,0 \cdot 10^4$
0,05	8,330	-	6,507	2,82	-	-
0,1	8,325	-	6,524	3,0	-	-
0,25	8,319	-	6,554	-	-	-
0,5	8,320	6,47	6,578	$6,9 \cdot 10^{-1}$	$3,7 \cdot 10^{-2}$	1,38
0,75	8,330	6,50	6,581	$6,8 \cdot 10^{-2}$	$2,59 \cdot 10^{-2}$	$2,0 \cdot 10^{-1}$
1,0	8,356*					
$Co_{1,5-y}Cu_yRhRu_{0,5}O_4$						
0	8,416	6,57	6,814	$5,3 \cdot 10^2$	-	$>10^6$
0,5	8,420	-		4,52	-	$1,3 \cdot 10^2$
0,75	8,426	6,78	6,877	$1,1 \cdot 10^{-1}$	-	2,1
1,0	8,433*					
$Co_{1,75-z}Cu_zRh_{0,5}Ru_{0,75}O_4$						
0	8,375	-	6,656	$7,8 \cdot 10^1$	-	-
0,25	8,367	-	6,702	-	-	-
0,5	8,372	-	6,716	$3,75 \cdot 10^{-1}$	-	1,86
0,75	8,380	6,68	6,722	$8,9 \cdot 10^{-2}$	$5,4 \cdot 10^{-2}$	$3,0 \cdot 10^{-1}$
1,0	8,400	6,51	6,700	$6,4 \cdot 10^{-2}$	-	$4,5 \cdot 10^{-1}$

*: inhomogen

Ein Spinell der Zusammensetzung $CoCuRuO_4$ wurde bereits von Dulac (1) beschrieben, während die Darstellung von Cu_2RuO_4 nicht gelang. Die dort beobachtete Gitterkonstante (a = 8,316 Å) liegt deutlich unter dem hier gefundenen Wert für $Co_{1,25}Cu_{0,75}RuO_4$ (a = 8,330 Å). In Analogie zu den Beobachtungen im System $Co_{2+x}Ru_{1-x}O_4$ (30) könnte die niedrigere Zellkonstante auf die Bildung eines Ru-ärmeren Spinells hinweisen.

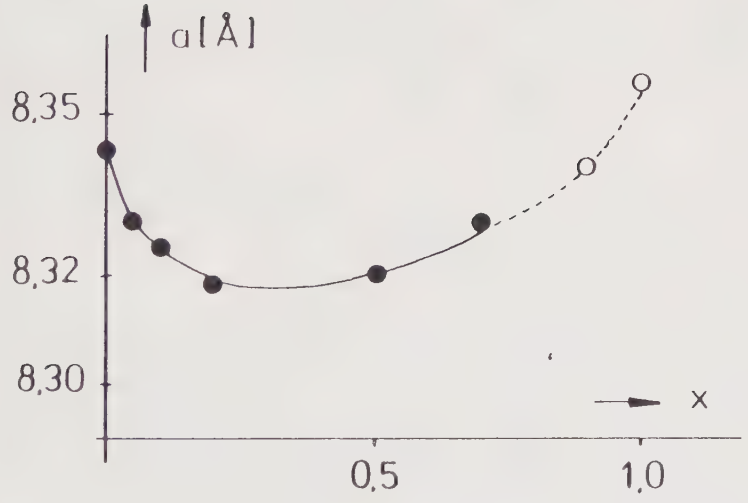


Abb. 19 Gitterkonstanten im System $Co_{2-x}Cu_xRuO_4$

11.2. Systeme $Co_{1,75-z}Cu_zRh_{0,5}Ru_{0,75}O_4$ und $Co_{1,5-y}Cu_yRhRu_{0,5}O_4$

Zwischen den beiden kubischen Spinellen Co_2RuO_4 und $CoRh_2O_4$ besteht vollständige Mischbarkeit, wobei die Gitterkonstanten mit steigendem Rh-Gehalt kontinuierlich zunehmen (31). Eine Substitution des Kobalts durch Kupfer wurde am Beispiel von $Co_{1,75-z}Cu_z$-$Rh_{0,5}Ru_{0,75}O_4$ für z = 0,25; 0,5; 0,75 und 1,0 durchgeführt ebenso für y = 0,5 und 0,75 im System $Co_{1,5-y}Cu_yRhRu_{0,5}O_4$. Gitterkonstanten und Dichten können Tabelle 26 entnommen werden. Analysen waren ebenso wie im System $Co_{2-x}Cu_xRuO_4$ nicht durchführbar (s.o.); zudem wird die Säureresistenz durch Einbau von Rhodium in das Spinellgitter nochmals sehr stark erhöht.
Die Darstellungstemperatur darf 1050°C nicht überschreiten, andernfalls tritt Zersetzung der Spinellphase unter Bildung von CuO ein. Die Abhängigkeit der Gitterkonstanten von z im System $Co_{1,75-z}Cu_zRh_{0,5}Ru_{0,75}O_4$ entspricht dem im System $Co_{2-x}Cu_xRuO_4$ beobachteten Gang (Abb. 19 und Tab. 26).

11.3. Schwingungsspektroskopische Untersuchungen und elektrische Leitfähigkeit

Im System $Co_{2-x}Cu_xRuO_4$ führt die Substitution von Co durch Cu zu einem Rückgang der Bandenstrukturierung. Während für Co_2RuO_4 die ν_1 (~605 cm^{-1}) und die ν_4 (~195 cm^{-1}) gerade noch als Einzelbanden erkennbar sind, zeigt sich bereits für $Co_{1,5}Cu_{0,5}RuO_4$ (x = 0,5) eine praktisch kontinuierliche Absorption, was für eine hohe Konzentration an freien Elektronen spricht (Abb. 20).
In gleicher Weise verändern sich die spezifischen Widerstände; gegenüber x = 0 (ρ_{298K} = 7,9 Ωcm) haben die ρ_{298K}-Werte mit $6,9 \cdot 10^{-1}$ Ωcm (x = 0,5) und $6,8 \cdot 10^{-2}$ Ωcm (x = 0,75) stark abgenommen (Tab. 26), zudem zeigen die Cu-haltigen Spinelle eine deutlich geringere Temperaturabhängigkeit. Während bei Co_2RuO_4 (x = 0) der ρ_{77K}-Wert mit $4 \cdot 10^4$ Ωcm sehr stark zugenommen hat, fällt die Änderung mit ρ_{77K} = 1,38 Ωcm (x = 0,5) und $\rho_{77K} = 2 \cdot 10^{-1}$ Ωcm (x = 0,75) vergleichsweise gering aus (alle Werte nach der Zwei-Punkt-Methode gemessen).

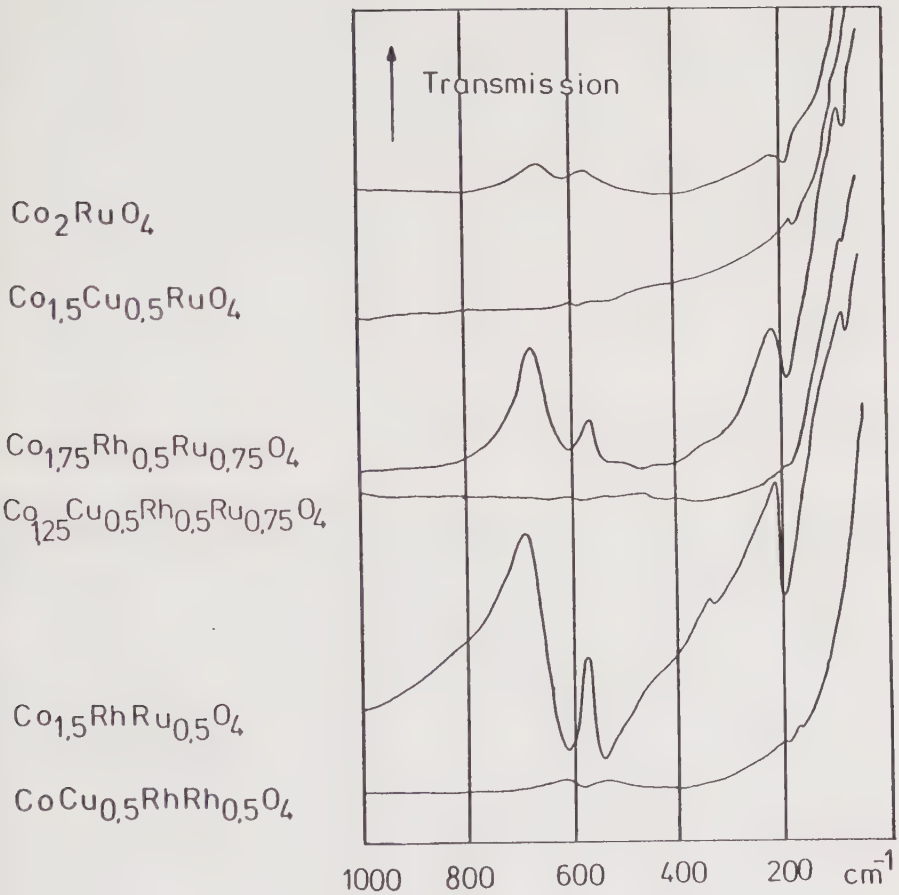


Abb. 20 IR-Spektren aus den Systemen $Co_{2-x}Cu_xRuO_4$ $Co_{1,75-z}Cu_zRh_{0,5}Ru_{0,75}O_4$ und $Co_{1,5-y}Cu_yRhRu_{0,5}O_4$

Gegenüber Co_2RuO_4 führt der Einbau von Rh in die Spinellphase zu einem Intensitätsgewinn und zunehmender Bandenstrukturierung (31) Bei Einbau von Cu in die Systeme $Co_{2-x}Cu_xRuO_4$, $Co_{1,5-y}Cu_y$-$RhRu_{0,5}O_4$ und $Co_{1,75-z}Cu_zRh_{0,5}Ru_{0,75}O_4$ ist eine nahezu kontinuierliche Absorption zu beobachten, was auf eine hohe Konzentration an freien Ladungsträgern hindeutet. Ebenso verändert sich der spezifische Widerstand bei 298K um etwa den Faktor 10^3 in den Systemen $Co_{1,5-y}Cu_yRhRu_{0,5}O_4$ ($5,3\cdot10^2$ Ωcm (y = 0); $1,1\cdot10^{-1}$ Ωcm (y = 0,75)) und $Co_{1,75-z}Cu_zRh_{0,5}Ru_{0,75}O_4$ ($7,8\cdot10^1$ Ωcm (z = 0); $8,9\cdot10^{-2}$ Ωcm (z = 0,75); siehe Tab. 26), zudem zeigen die Cu-haltigen Spinelle eine mit steigendem y, z abnehmende Temperaturabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit.

11.4 Diskussion

Co_2RuO_4 gehört zu den inversen 4/2-Spinellen $Co[CoRu]O_4$ (30) und kristallisiert mit kubischer Gittersymmetrie. Im Spinell-System $Co_{2-x}Cu_xRuO_4$ werden für $0 \leq x \leq 0,75$ unter Erhalt der kubischen Symmetrie Cu-haltige Spinelle erhalten.
Im System $Co_{3-x}Cu_xO_4$ (46-48) kristallisieren alle dargestellten Spinelle für $0 \leq x \leq 0,9$ kubisch. Ansätze mit einem Cu-Anteil $x > 0,9$ lassen bereits CuO als Zersetzungsprodukt entstehen. Beim Erhitzen der Spinelle auf Temperaturen > 450°C zerfallen die Präparate in einen Spinell mit kleinerem x, CuO und Sauerstoff. Dagegen ist es Shimada et.al. (49) gelungen unter hohem Sauerstoffdruck den stöchiometrischen Spinell Co_2CuO_4 über eine Festkörperreaktion darzustellen. Im Gegensatz zu den Cu-ärmeren Spinellen des Systems $Co_{3-x}Cu_xO_4$ (46-48) ist dieser Spinell mit ausschließlich tetraedrisch koordinierten Cu^{2+}-Ionen tetragonal deformiert (a = 8,154 Å, c = 7,875 Å: c/a = 0,966 (49)).
Dagegen beschreibt Petrov die Darstellung eines röntgenographisch einheitlichen kubischen Spinells der Zusammensetzung Co_2CuO_4 (a = 8,137 Å; (50)), den er unter milden Bedingungen bei 350°C erhalten hat. Der inverse Spinell $CuFe_2O_4$ mit ausschließ-

lich oktaedrisch koordinierten Cu^{2+}-Ionen ($Fe^{3+}[Cu^{2+}Fe^{3+}]O_4$) besitzt eine tetragonal verzerrte Struktur (a = 8,22 Å, c = 8,70 Å (51): c/a = 1,06 (20,51), während in dem tetragonalen Spinell $CuCr_2O_4$ ($Cu^{2+}[Cr_2^{3+}]O_4$) der c/a-Wert mit 0,912 (20)(a = 8,532 Å, c = 7,788 Å (52)) ebenso wie bei $CuCo_2O_4$ < 1 (49) ist.

Der Cu/Rh-Spinell $CuRh_2O_4$ zeigt unterhalb 850 K gleichfalls eine tetragonale Verzerrung (a = 8,702 Å; c = 7,914 Å; c/a = 0,909 (24); erst bei T > 850 K ändert sich die Gittersymmetrie nach kubisch.

Eine Substitution von Cu durch Mg auf den Tetraederplätzen im System $Cu_{1-x}Mg_xCr_2O_4$ zeigt, daß bei $x \geq 0,6$ die tetragonale Verzerrung verschwindet (20).

Im hier untersuchten System $Co_{2-x}Cu_xRuO_4$ werden für $0 \leq x \leq 0,75$ ausnahmslos kubische Spinelle erhalten. Nach den im System $Cu_{1-x}Mg_xCr_2O_4$ gefundenen Grenzen (s.o.), könnte beim Edelmetall-haltigen Cu-Spinell $Co_{1,25}Cu_{0,75}RuO_4$ (x = 0,75) unter der Voraussetzung eines vollständig besetzten Sauerstoffgitters ebenfalls eine tetragonale Verzerrung auftreten, was jedoch nicht beobachtet wird.

Eine kubische Struktur des Spinells ist dagegen bei einer teilweisen Besetzung von Oktaeder- und Tetraeder-Plätzen durch Cu^{2+} zu erwarten, da sich in diesem Fall die entgegengesetzt wirkenden Effekte für tetraedrisch (c/a < 1) und oktaedrisch (c/a > 1) koordiniertes Cu^{2+} kompensieren könnten. Da sich Co und Cu im Streuvermögen ihrer Ionen praktisch nicht unterscheiden, kann eine Intensitätsrechnung keine verläßlichen Hinweise auf die Kationenverteilung in $Co_{1,25}Cu_{0,75}RuO_4$ geben. Oxidationsgradbestimmungen im System $Co_{2,3-x}Cu_xRu_{0,7}O_4$ für x = 0,2; 0,4 und 0,5 haben gezeigt, daß der mittlere Oxidationsgrad der Kationen mit steigendem Kupfer-Gehalt abnimmt, was einem zunehmendem Sauerstoff-Defizit entspricht. Dies könnte auf einen Gehalt an Cu^{1+} neben Cu^{2+} hindeuten (30).

Im System $Co_{2-x}Cu_xRuO_4$ konnten auf Grund der Säureresistenz keine mittleren Oxidationsgrade der Kationen bestimmt werden. Ließen sich die Ergebnisse aus dem System $Co_{2,3-x}Cu_xRu_{0,7}O_4$ auf das hier untersuchte Spinell-System übertragen, wäre die kubische Symmetrie damit erklärbar, daß neben Cu^{2+} auch Cu^{1+} vorliegt und damit der Gehalt an den Jahn-Teller-Ionen Cu^{2+}

unter den für eine Verzerrung notwendigen Gehalt absinkt.
Wird in dem Co-reichen Spinell Co_2RuO_4 bei konstantem Ru-Gehalt das Co teilweise durch Cu ersetzt nehmen die spezifischen Widerstände ab. Gleichzeitig geht die Temperaturabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit stark zurück (Tabelle 26). Trägt auf der Seite des Rutheniums stets die gleiche Elektronenzahl zur Leitfähigkeit bei, wäre nach den Ergebnissen von Lazarev und Shaplygin keine Änderung der Leitfähigkeit zu erwarten, da in polynären Oxiden mit Edelmetall- und 3d-Ionen die Leitfähigkeit allein von der Edelmetall-Komponente abhängt (53,54). Wird für die Spinelle im System $Co_{2-x}Cu_xRuO_4$ von einer Ladungsverteilung $Co_{2-x}^{2+}Cu_x^{2+}Ru^{4+}O_4$ ausgegangen, ließe sich eine Zunahme der Zahl an ungepaarten Elektronen und damit ein Anstieg der elektrischen Leitfähigkeit unter der Annahme eines partiellen Ladungsaustausches:

$$Cu^{2+} + Ru^{4+}(t_{2g}^4) \longrightarrow Cu^{+} + Ru^{5+}(t_{2g}^3)$$

erklären; ein zusätzlicher Leitfähigkeitsanstieg könnte dann durch einen Elektronenübergang zwischen auf identischen Gitterplätzen befindlichen Cu^{2+} und Cu^{+}-Ionen zustandekommen.
Ein derartiger Ladungsübergang würde ebenso wie ein unvollständig besetztes Sauerstoff-Gitter zu einer Erniedrigung der Cu^{2+}-Ionen-Konzentration führen und damit einer kooperativen Jahn-Teller-Verzerrung entgegenwirken.
In den Spinellsystemen $Co_{1,5-y}Cu_yRhRu_{0,5}O_4$ und $Co_{1,75-z}Cu_z$-$Rh_{0,5}Ru_{0,75}O_4$ nehmen die spezifischen Widerstände ebenso wie im System $Co_{2-x}Cu_xRuO_4$ bei Ersatz des Co durch Cu ab, obwohl der Edelmetall-Gehalt (Rhodium und Ruthenium) konstant bleibt. Möglicherweise könnte ein entsprechender Ladungsübergang (s. o.) zur Erklärung des Leitfähigkeitsanstiegs dienen.

12 Platin-haltige Spinelle

12.1 Literaturübersicht

Erstmals berichteten Muller und Roy 1968 (4) über die Synthese von Pt-haltigen Spinellen am Beispiel von Mg_2PtO_4 (a = 8,521 Å) und Zn_2PtO_4 (a = 8,549 Å), deren Darstellung unter einem hohen Sauerstoff-Druck von 150 - 200 atm bei Temperaturen von 850°C - 900°C in Platinampullen gelang. Stöchiometrische Ansätze führten zu inhomogenen Produkten, die besten Ergebnisse ließen sich durch einen Überschuß von $Mg(OH)_2$ bzw. $Zn(OH)_2$ erhalten; nach erfolgter Synthese wurden die Überschüsse (MgO, ZnO) mit verdünnter HNO_3 herausgelöst. Die beiden Spinelle Zn_2PtO_4 und Mg_2PtO_4 besitzen eine hohe Säureresistenz, auch durch kochendes Königswasser können sie nicht gelöst werden. Die Farbe der Spinelle ist hellgrau (Mg_2PtO_4) bzw. gelb-grün (Zn_2PtO_4).
Beide Spinelle sind invers mit oktaedrisch koordinierten Pt^{4+}-Ionen; Intensitätsrechnungen an Pulverdaten ergeben für eine Kationenverteilung $Zn[ZnPt]O_4$ bzw. $Mg[MgPt]O_4$ die beste Übereinstimmung.
Hoekstra et al. gelang es 1971 (55) die Synthese der beiden Spinelle unter O_2-Druck nachzuvollziehen. Die Gitterkonstanten liegen mit 8,550 Å (Zn_2PtO_4) und 8,521 Å (Mg_2PtO_4) nahe bei den von Muller und Roy gefundenen Werten. Hoekstra et al. gelang bei 1550°C die Darstellung von hellgelben Kristallen des Zink-Platin-Spinells, die für Einkristalluntersuchungen geeignet waren. Ebenfalls berichten die Autoren über die Darstellung von $ZnCoPtO_4$, $ZnNiPtO_4$ und $MgCoPtO_4$ ohne diese Spinelle näher zu charakterisieren.
Über die Bildung Pt-haltiger Spinellphasen bei Synthese-Versuchen von Pt-Bronzen berichtet 1982 Shannon et al. (5). Bei den Ansätzen für die Bronzen $Co_xPt_3O_4$ und $Zn_xPt_3O_4$ gelang es ihm über eine Dampfphasenhydrolyse die Spinellphasen $(Co,Pt)_3O_4$ und $(Zn,Pt)_3O_4$ als Hauptprodukt zu erhalten.
Während für $(Zn,Pt)_3O_4$ die Gitterkonstante mit a = 8,60 Å ähnlich groß ausfällt wie der von Muller und Roy angegebene Wert , fehlen die Daten von $(Co,Pt)_3O_4$.

12.2 Versuche zur Darstellung Platin-haltiger Spinelle

Im System Kobalt-Sauerstoff ist ein Spinell der Zusammensetzung Co_3O_4 existent, der kubisch (a = 8,08 Å; (30, sowie die dort zitierte Literatur)) mit normaler Kationen-Verteilung kristallisiert und von schwarzer Farbe ist.

Versuche über konventionelle Festkörper-Methode durch Verreiben eines Gemisches der Metallpulver (Co, Pt) und anschließender Umsetzung bei Temperaturen von etwa 650°C einen Spinell der Zusammensetzung Co_2PtO_4 darzustellen, führten nicht zum Erfolg. Im Reaktionsgemisch findet sich neben einer Spinellphase (a = 8,08 Å) nicht umgesetztes Pt-Metall. Es konnten keine Anzeichen für die Bildung einer Platin-haltiger Spinellphase beobachtet werden.

Wird dagegen dem Beispiel von Shannon gefolgt und ein stöchiometrisches Gemisch der Metallpulver der Zusammensetzung Co_2PtO_4 in Königswasser gelöst und anschließend vorsichtig eingedampft, entstehen leuchtend orangerote Kristalle der Hexachloroplatinsäure, die zur weiteren Reaktion unter Überleiten von Wasserdampf 5h bei ~ 400°C zur Reaktion gebracht wurden.

Es entsteht ein äußerst fein verteiltes, intensiv schwarzes Produkt. Die röntgenographische Untersuchung zeigt neben einer Spinellphase (a = 8,37 Å) noch Spuren von Platin und Co_3O_4. Versuche durch Temperaturerniedrigung das restliche Platin mit dem reinen Kobaltspinell zur Reaktion zu bringen schlugen fehl.

Unter denselben Bedingungen wurde ein Kobalt-reicherer Ansatz - $Co_{2,5}Pt_{0,5}O_4$ - umgesetzt. Neben Co_3O_4 entsteht eine Spinellphase, deren Gitterkonstante ebenfalls bei a = 8,37 Å liegt.

Ein röntgenographisch einheitlicher Spinell im System Co-Pt-O ließ sich unter den verwendeten Darstellungsbedingungen nicht erhalten, doch zeigt der starke Anstieg der Gitterkonstanten von 8,08 Å (Co_3O_4) auf 8,37 Å ($(Co,Pt)_3O_4$), daß eine Spinellphase $(Co,Pt)_3O_4$ existent ist.

Entsprechend zu den Synthese-Versuchen von $(Co,Pt)_3O_4$ wurde ein für die Zusammensetzung Zn_2PtO_4 berechneter Ansatz aus ZnO und Pt-Metallpulver in Königswasser gelöst, eingedampft und die entstehenden Kristalle unter identischen Bedingungen wie im System Co / Pt (s.o.) bei 350°C zur Reaktion gebracht. Obwohl weder Zn

noch Pt binäre Oxide mit Spinellstruktur bilden, konnten im untersuchten Reaktionsprodukt neben schwachen Reflexen von Pt-Metall eine Spinellphase als Hauptprodukt röntgenographisch nachgewiesen werden; Anteile von ZnO waren nicht zu erkennen.
Die Gitterkonstante der $(Zn,Pt)_3O_4$-Phase beträgt ungefähr 8,58 Å und entspricht damit etwa dem von Shannon gefundenen Wert von a = 8,60 Å, liegt jedoch etwas über der von Muller und Roy angegebenen Gitterkonstante von a = 8,549 Å, zeigt dagegen in seinem Löslichkeitsverhalten (Unlöslichkeit in kochendem Königswasser) ein entsprechendes Verhalten.
Ein Zn-reicherer Ansatz $Zn_{2,5}Pt_{0,5}O_4$ ergab ebenso wie im System Co-Pt-O eine Spinellphase, deren Gitterkonstante mit a = 8,58 Å von dem Wert des Zn-ärmeren Ansatzes nicht zu unterscheiden ist. Die Intensität der Pt-Linien ist gegenüber dem Pt-reicheren Ansatz zurückgegangen.

13. Elektrische Leitfähigkeit

An einem großen Teil der dargestellten Verbindungen wurde die elektrische Leitfähigkeit bei RT sowie 77 K bestimmt. Gemeinsam mit schwingungsspektroskopischen Untersuchungen kann eine Unterscheidung zwischen Isolatoren bzw. Halbleitern mit einer geringen Zahl an freien Elektronen und Festkörpern mit einer hohen Konzentration an freien Ladungsträgern getroffen werden.

Für die Leitfähigkeitsuntersuchungen standen zwei unterschiedliche Meßapparaturen zur Verfügung; für weniger gut leitende Halbleiter mit einer geringeren Konzentration an freien Elektronen genügte die Bestimmung des spezifischen Widerstandes nach der Zwei-Punkt-Methode unter Verwendung einer Widerstandsmeßbrücke (Metrix IX 307 A). Hierbei befindet sich die zu messende pulverförmige Probe in einer isolierten Führung aus Pertinax zwischen zwei Metall-Stempeln, die mit dem Meßgerät leitend verbunden sind. Der Widerstand wird jeweils unter Druck bei 1500 bar bestimmt. Zusätzlich zum Probenwiderstand fällt bei diesem Meßverfahren der Widerstand der Zuleitungen von der Widerstandsmeßbrükke bis zur Probe an, der allerdings im Falle weniger gut leitender Halbleiter um mehrere Zehnerpotenzen niedriger ausfällt und deshalb vernachlässigt werden kann.

Dies gilt jedoch nicht mehr für besser leitende Halbleiter mit einer hohen Konzentration an freien Elektronen. Hier kann die Messung des spezifischen Widerstandes durch die Zuleitungen beträchtlich verfälscht werden. Aus diesem Grund wurde der spezifische Widerstand an gut leitenden Verbindungen ($\varsigma < 10\ \Omega$cm) nach einem Vierpunktmeßverfahren unter Verwendung einer Stromquelle (Modell 224), sowie eines Nanovoltmeters (Modell 181; beide Geräte von Keithley) bestimmt. Die theoretischen Grundlagen zu dieser Meß-Methodik können den Ausführungen von van der Pauw (56) entnommen werden. Der praktische Nutzen einer Vier-Punktmessung gegenüber der weniger aufwendigen Zwei-Punktmessung liegt darin, daß ausschließlich der an der Probe anfallende Widerstand gemessen wird. Die Messung wurde wiederum unter Druck bei 1500 bar durchgeführt. Ein Vergleich der Meßwerte mit denen aus der Zwei-Punktmessung erhaltenen Daten zeigt, daß die nach der Vier-Punktmeßmethode erhaltenen spezifischen Widerstände um etwa den

Faktor 2 niedriger ausfallen (z.B. $Co_{1,25}Cu_{0,75}O_4$: ρ_{298K} = $6,8 \cdot 10^{-2}$ (2-Pkt.); $\rho_{298K} = 2,59 \cdot 10^{-2}$ Ωcm (4-Pkt.)).
Die an den polykristallinen Proben erhaltenen Ergebnisse sind zwar in der Regel untereinander gut vergleichbar, erlauben jedoch nicht in allen Fällen eine verläßliche Extrapolation auf die Eigenschaften von einkristallinem Material. Sind die Oberflächen der zu untersuchenden Kristallite mit schlechter leitenden Schichten behaftet, treten Übergangswiderstände zwischen den Korngrenzen auf. Trotz kleinerer Werte für den spezifischen Widerstand im Innern der Kristallite kann die mittlere elektrische Leitfähigkeit der ganzen pulverförmigen Probe um Größenordnungen geringer sein. Damit ist in ganz entscheidender Weise der gemessene Widerstand von der Probenqualität abhängig, wobei jedoch berücksichtigt werden muß, daß bei Einkristallen Verunreinigungen ebenfalls einen ganz erheblichen Einfluß auf deren Leitfähigkeitseigenschaften ausüben.
Wie Widerstandsmessungen an $Co_{1,25}Cu_{0,75}RuO_4$ gezeigt haben, ist der gemessene Widerstand stark vom Druck bzw. der Raumerfüllung der Probe abhängig. Um eine möglichst gute Kontaktierung zwischen den einzelnen Oxid-Körnern zu erhalten, wurden die Leitfähigkeitsuntersuchungen an gepressten Pulvern durchgeführt. Die Untersuchung der Druckabhängigkeit des spezifischen Widerstandes ρ (4-Punkt-Methode) am Beispiel des Spinells $Co_{1,25}Cu_{0,75}RuO_4$ ergab bis zu einem Druck von 1875 bar auf der Probe eine Abnahme um etwa 1 Zehnerpotenz von $40 \cdot 10^{-2}$ Ωcm auf $2,59 \cdot 10^{-2}$ Ωcm (siehe Abb. 21), wobei die Raumerfüllung auf knapp unter 90% der Röntgendichte anstieg (Abb. 22).; zwischen 1500 bar und 1875 bar ändert sich der Widerstand innerhalb des Plateaubereichs nur noch geringfügig; alle weiteren Messungen wurden deshalb bei 1500 bar durchgeführt.
Zum Vergleich können die im Arbeitskreis durchgeführten Messungen an $Bi_2Ru_2O_7$ herangezogen werden. Mit einem Meßwert ρ_{298K} = $2,1 \cdot 10^{-3}$ Ωcm (95% Raumerfüllung)(45) zeigen die hier erhaltenen Daten eine gute Übereinstimmung mit den Literaturwerten (ρ_{298K} = $2,4 \cdot 10^{-3}$ Ωcm (57); ρ_{298K} = $4,7 \cdot 10^{-3}$ Ωcm (53); ρ_{298K}= $0,7 \cdot 10^{-3}$ Ωcm (Einkristall (58))).

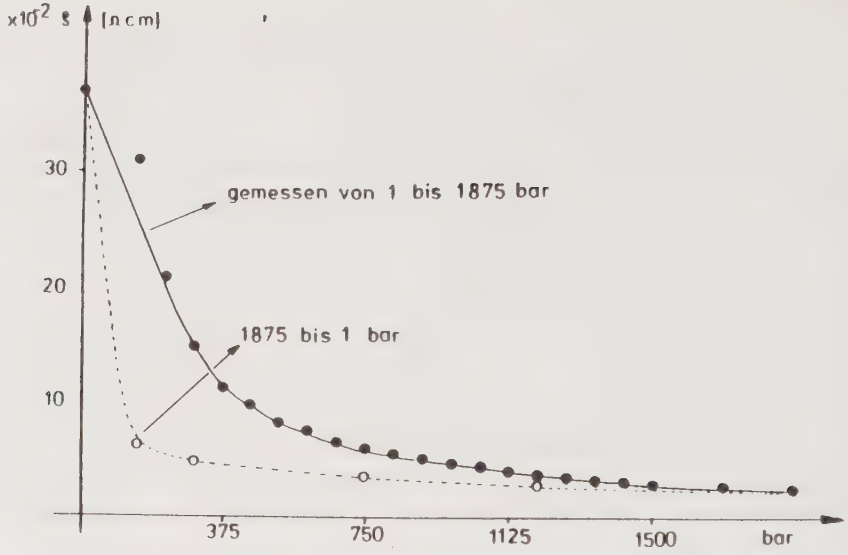


Abb. 21 Leitfähigkeit in Abhängigkeit vom Druck am Beispiel von $Co_{1,25}Cu_{0,75}RuO_4$

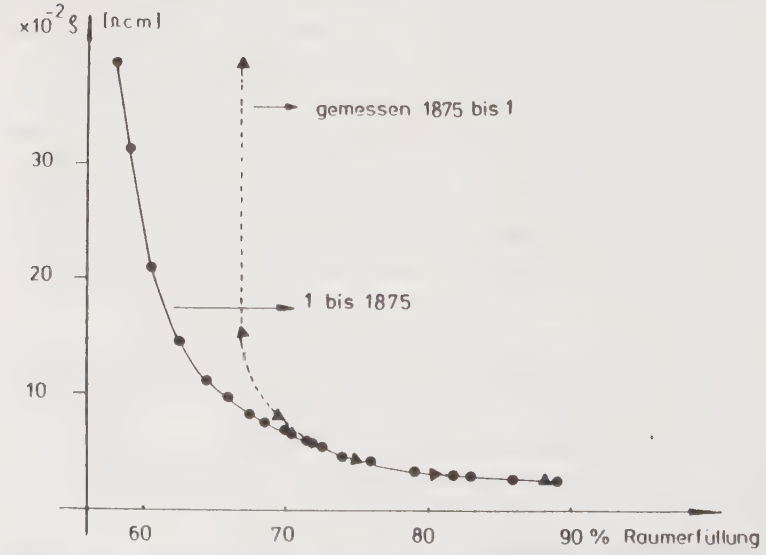


Abb. 22 Raumerfüllung in Abhängigkeit der Leitfähigkeit am Beispi von $Co_{1,25}Cu_{0,75}RuO_4$

14. Experimenteller Teil

14.1 Ausgangsverbindungen

Zur Verwendung kamen folgende Verbindungen und Elemente:

Co,	≥99,9%; <0,1% Ni; Schuchardt oder 325 mesh, m2N8; Alfa Products
Cr_2O_3	aus $(NH_4)_2Cr_2O_7$ mind. 99%; Merck
Cu	mind. 99,9%; Merck
Fe	99,5% aus Eisencarbonyl; Koch-Light Lab.
Ir	>99,9%; Heraeus
Li_2CO_3	mind. 99%; Merck
Mn	99,9%; Koch-Light Lab.
Pd	>99,9%; Heraeus
Pt	>99,9%; Heraeus
Rh	>99,9%; Heraeus
Ru	>99,9%; Heraeus
TiO_2	Anatas; >99%; Fluka
ZnO	p.A.; 99,96%; Riedel de Haen
Ru-Nitrat	0,1 M Lösung; Heraeus
Butyl-Lithium	2,5 M Lösung in Hexan; Aldrich

14.2 Darstellungsmethoden

14.2.1 Durchführung der Festkörperreaktion

Zur Darstellung der Verbindungen wurde das in einer Achatreibschale innig verriebene stöchiometrische Gemisch aus den Ausgangsverbindungen an der Luft während mehrerer Heizperioden geglüht, dazwischen erneut fein verrieben und der Fortgang der Reaktion sowohl röntgenographisch als auch gravimetrisch verfolgt.
Die Festkörperreaktionen wurden in zu den Röhrenöfen passenden Korundschiffchen aus Degussit Al 23 durchgeführt.

Die für die Reaktion notwendigen Temperaturen wurden in Heraeus-Rohröfen vom Typ ROK/A 4/60 (bis 1000°C) und ROK/F 4/60 (bis 1300°C) mit Kantalheizelementen und passenden Korundschutzrohren erzeugt.
Die Temperaturmessung erfolgte mit Pt-PtRh - Thermoelementen.

14.2.2 Nitratmethode

Die Nicht-Edelmetallkomponenten wurden als Metall-pulver bzw. als Oxid (ZnO) eingesetzt. Die Einwaage erfolgte im Becherglas mit nachfolgender Zugabe von etwa 5-20 ml verdünnter Salpetersäure bis zur Lösung. Nach Zufügen der Ru-Nitrat-Lösung wurde vorsichtig bis zur Trockne eingedampft. Die Zersetzung der Nitrate im SIMON-MÜLLER-OFEN bei etwa 450°C ergab wespennestartig aufgeblähte Präparate, die sehr feinteilig anfielen. Dieses reaktive Gemisch wurde anschließend in einer Achatreibschale verrieben und in das Sinterkorundmaterial überführt. Die weitere Reaktion erfolgte entsprechend zur konventionellen Festkörpermethode (14.2.1).

14.2.3 Durchführung der Lithium-Einlagerung

Bei der Lithium-Einlagerung wurde ca. 1 g des Spinells, welcher nach der unter 14.2.1 angeführten Methode dargestellt worden war, mit einem Überschuß von Butyl-Lithium (2,5 M Lösung in Hexan; Aldrich) in wasserfreiem Hexan unter Stickstoff drei Tage bei 60°C am Rückfluß gekocht. Die sorgfältig mit Hexan gewaschenen Präparate wurden anschließend im Vakuum getrocknet und unmittelbar danach röntgenographisch untersucht.

14.3 Röntgenographische Messungen

Die Aufnahmen der Röntgenspektren erfolgte mit einem selbstregistrierenden Zählrohrgoniometer der Firma Philips. Die Reflexwinkel wurden in Bezug auf den 220-Reflex eines Goldpräparats bei $2\vartheta = 64{,}58^{\circ}$ korrigiert.
Als Wellenlänge der CuK_{α}-Strahlung wurde $\bar{\lambda} = 1{,}5418$ Å eingesetzt bzw. im Falle einer $\alpha_1\,\alpha_2$-Aufspaltung $\lambda\alpha_1 = 1{,}5405$ Å und $\lambda\alpha_2 = 1{,}5443$ Å (63).
Die Verfeinerung der Gitterkonstanten geschah in der Weise, daß die berechneten $\sin^2\vartheta$-Werte mit den bei höheren Beugungswinkeln gefundenen optimal übereinstimmten.
Zur Sammlung von Intensitätsdaten wurde statt mit $1/2^{\circ}$/min bei $1/8^{\circ}$/min und mit kleinerem Papiervorschub (2,5 mm/min statt 5 mm/min) registriert.
Die Probenbereitung geschah durch Aufkleben mit Uhu-Essigester (1:3) auf einen Objektträger.

14.4 Intensitätsberechnungen

Für die Berechnung der Röntgeninterferenzintensitäten fand ein Programm von Yvon, Jeitschko und Parthé Verwendung (26,59).

Die Bestimmung der Zuverlässigkeitsfaktoren R'

$$R' = \sum_{hkl} |I_c - I_o| / \sum_{hkl} I_c$$

(I_o beobachtete, I_c berechnete Intensitäten) erfolgte mit Hilfe eines im Arbeitskreis selbsterstellten Zusatzprogramms (60).
Die Intensitäten der einzelnen Interferenzen wurden durch Ausschneiden und Wiegen bestimmt und innerhalb des angegebenen Winkelbereichs auf die berechneten Intensitäten normiert.
Die Rechnungen wurden im Zentrum für Datenverarbeitung der Universität Tübingen durchgeführt (UNIVAC 1100/80).

14.5 Analysen

14.5.1 Bestimmung des Oxidationsgrads

Zur Bestimmung des Oxidationsgrades nach einem modifizierten Destillationsverfahren von R.Bunsen (61) wurden etwa 50 -100 mg der auf 0,3 mg genau eingewogenen Substanz in einer geschlossenen Apparatur (60) unter strömendem CO_2-Gas mit $\sim$50 ml 48%iger HBr (reinst; Merck) gelöst, das bei der Reduktion entstehende Br_2 in eine eisgekühlte, überschüssige KI-Lösung (ca. 5 %ig) überdestilliert und das gebildete I_2 mit einer 0,1 n $Na_2S_2O_3$-Lösung gegen Stärke (erst kurz vor Schluß zugeben) titriert.
Bromwasserstoffsäure kann im Bedarfsfall durch Destillation bei entsprechend großem Vorlauf bromfrei erhalten werden.
Beim Auflösen in HBr liegt Ru ebenso wie Iridium und Rhodium dreiwertig als Halogeno-Komplex vor. Mn, Co und Eisen werden zur zweiwertigen Stufe reduziert. Bei Cu-haltigen Spinellen fand Cu^{1+} in der Rechnung Verwendung. Dagegen verändert Titan seine Oxidationsstufe nicht und liegt nach nach der Reduktion als Ti^{4+} vor. Lithium, welches seine Oxidationsstufe nicht ändert, fand bei der Berechnung des Oxidationsgrads keine Berücksichtigung.
Für Verbindungen, die mehrere, unter den angegebenen Bedingungen reduzierbare Ionen enthalten, kann nur der durchschnittliche Oxidationsgrad angegeben werden.

Aus dem Verbrauch von Thiosulfat berechnet sich der Oxidationsgrad $\overline{Ox}$ nach:

$$\overline{Ox} = \frac{n \cdot f \cdot V \cdot FG}{E} + Z$$

n = Normalität, f = Faktor und V = Verbrauch von $Na_2S_2O_3$-Lösung in ml
FG = Formelgewicht der Verbindung in mg
E = Einwaage in mg
Z = Summe der durchschnittliche Oxidationsstufe der Metalle nach der Reduktion

14.5.2 Analyse von Lithium

Die Analysen wurden flammenphotometrisch mit dem Atomabsorptions-Emissions Spektrophotometer 4000 (Perkin Elmer) durchgeführt (62). Zum Betreiben des Brenners diente ein Acetylen-Luft-Gemisch.
Um den Einfluß von Fremdionen, die zu Störungen durch chemische oder physikalische Interferenzen führen können, auszugleichen enthielten die Li-Standardlösungen die Kationen der zu analysierenden Verbindung in den entsprechenden Konzentrationen.Der Li-Gehalt von Standard und Probenlösung sollte knapp unter 4ppm liegen. Die hierzu benötigte Menge Substanz wird eingewogen und in konzentrierter Salzsäure, Hbr (48%) oder Königswasser aufgelöst.
In einigen Fällen ($LiMnRuO_4$ und $LiFeRuO_4$, sowie deren Li-armen Vertreter aus den Systemen $Li_{1-y}MnRuO_4$ und $Li_{1-y}FeRuO_4$) mußten die Li-Spinelle in einer Schmelze aus $NaNO_3/K_2CO_3$ (Verhältnis 1:1) bei einer Temperatur von etwa 450°C aufgeschlossen werden.

14.5.3 Mangan- und Eisen-Analysen

Die Analyse wurden ebenfalls durch Atomabsorption mit dem Atomabsorptionsspektralphotometer 4000 von Perkin Elmer durchgeführt (siehe 14.5.2). Während der Mn-Gehalt von Standard- und Probenlösung bei etwa 2 ppm liegen sollte, beträgt die entsprechende Konzentration bei Eisen 4 ppm.
In gleicher Weise wie bei der Analyse auf Lithium enthielten die Standardlösungen die Kationen der jeweils zu analysierenden Verbindungen in den entsprechenden Konzentrationen.

14.6 Schwingungsspektroskopische Untersuchungen

14.6.1. IR-spektroskopische Messungen

Die IR-Spektren wurden nach der KBr-Methode mit dem Beckman Spektrographen IR 20A im Wellenzahlenbereichbereich von 4000 bis 250 cm^{-1} aufgenommen. Die Standardregistriergeschwindigkeit betrug 1200 cm^{-1}/min.
Eine Aufzeichnung des besonders interessanten Teils des Spektrums zwischen 1000 cm^{-1}und 250 cm^{-1} fand mit der kleineren Registriergeschwindigkeit von 120 cm^{-1}/min statt.
Zur Präparation der KBr-Tabletten wurden 5-10 mg der zu untersuchenden Substanz mit 200-300 mg KBr verrieben und anschließend unter einem Druck von 8 Tonnen zu einer Tablette gepresst.
Bei den Lithium-haltigen Spinellen konnte die Auflösung des Spektrums durch intensives Verreiben der KBr-Mischung verbessert werden.

14.6.2. FIR-spektoskopische Messungen

Die FIR-Spektren wurden im Bereich von ca. 50 bis 650 cm^{-1} mit dem IR-Fourier-Spektrometer IFS 114c (Bruker) aufgenommen, wobei die Probe zur Messung in Polyethylen eingepresst ist.
Für die Abbildungen fand im Gebiet von 400-50 cm^{-1} eine Angleichung an die IR-Spektren statt.

14.7 Diffuse Reflexionsspektren

Die Messung der diffusen Reflexionsspektren erfolgte im Bereich von 325-2500 nm mit dem selbstregistrierenden Spektralphotometer DMR 21 (Zeiss) in Verbindung mit dem Reflexionsansatz ZR 21 (Zeiss). Die Einstrahlung erfolgte mit Hilfe einer Halogenlampe (50 Watt) polychromatisch und diffus. Das reflektierte Licht wird unter 8^{o} zur Flächennormalen der Probe abgenommen und erst nach

der Reflexion monochromatisiert.
Im Bereich von 2500-800 nm fand sublimierter Schwefel und von 800-325 nm $BaSO_4$ als Standard Verwendung. Als Detektor für den langwelligen Bereich diente eine PbS-Zelle und im kurzwelligen der Photomultiplier R 446 (Hamamatsu).
Mit dem Spektralphotometer PMQ II in Verbindung mit dem Remissionsansatz RA 2 (beides Zeiss) wurde der Meßbereich bis 200 nm mit LiF als Standard ausgedehnt. Die Probe wird bei dieser Anordnung mit monochromatischem Licht bestrahlt, für λ<320 nm mit einer Wasserstofflampe und im langwelligen Bereich mit einer Wolframlampe. Gemessen wurde mit einem Photomultipier (1 P28; RCA) und das verstärkte Signal in % der Standardreflexion am Spiegelgalvanometer des PMQ II-Systems abgelesen.

14.8 Dichtebestimmung

Die Dichte wurde pyknometrisch bei 22,2°C bestimmt. Als Benetzungsflüssigkeit diente destilliertes n-Oktan. Zur Berechnung der experimentellen Dichte wurde folgende Formel verwendet:

$$d_{subst.} = \frac{m_{subst}}{V_{ges.} = \frac{m_{ges.} - m_{subst}}{d_{Oktan}}} \quad (g/cm^3)$$

m_{subst} = eingewogene Substanzmenge (g)
$m_{ges.}$ = Masse Substanz plus Oktan (g)
$V_{ges.}$ = Volumen Substanz plus Oktan (cm^3)
d_{Oktan} = Dichte von Oktan (g/cm^3)

Die Berechnung der röntgenographischen Dichte erfolgte mit der Gleichung:

$$d_{rö} = \frac{n \cdot MG}{V \cdot N_L} \quad (g/cm^3)$$

MG = Molmasse (g)
n = Zahl der Formeleinheiten pro Elementarzelle
V = Volumen der Elementarzelle (cm^3)
N_L = Loschmidtzahl ($6{,}023 \cdot 10^{23}$)

Für den Spinell als kubische Verbindung berechnet sich das Zellvolumen mit Hilfe der Gitterkonstante a nach: $V = a^3$
Die Zellvolumina der tetragonal verzerrten Spinelle ließen sich über die Gleichung - $V = a^2c$ - aus den Gitterkonstanten berechnen.
Die Zahl der Formeleinheiten in der Elementarzelle beträgt
n = 8.

15 Literaturverzeichnis

(1) J.Dulac, Bull.Soc.fr.Mineral.Critallogr. **92**, 487 (1969)

(2) T.C.Gibb, R.Greatrex, N.N.Greenwood, D.C.Puxley und K.G.Snowdon, Chem.Phys.Lett. **20**, 130 (1973)

(3) V.V.Shalaginov,O.V.Markin und D.M.Shub, Elektrokhimiya **26**, 271 (1980)

(4) O.Muller und R.Roy, Mat.Res.Bull. **4**, 39 (1969)

(5) R.D.Shannon, T.E.Gier, P.F.Carcia, P.E.Bierstedt, R.B.Flippen und A.J. Vega, Inorg.Chem. **21**, 3372 (1982)

(6) Nachr.Chem.tech.Lab. **30**, Nr.2 (1982)

(7) P.S.Staszak, J.E.Poetzinger und G.P.Wirtz, J.Phys.C.: Solid State Phys. **17**, 4751 (1984)

(8) B.C.De Cooman und C.B.Carter, Philosophical Magazine A **51**,175 (1985)

(9) T.Yamanaka und Y.Tackuchi, Z.Kristallogr. **165**, 65 (1983)

(10) P.Garcia Casado und I.Rasines, J.Solid State Chem. **52**, 187 (1984)

(11) M.De Graef, P.A.Seinen und D.J.W.Iydo, J.Solid State Chem. **58**, 357 (1985)

(12) A.L.Patterson, J.S.Kasper, International Tables for X-Ray Crystallography, Volume II, The Kynoch Press, Birmingham (1957)

(13) N.L.Greenwood, "Ionenkristalle, Gitterdefekte und nicht-stöchiometrische Verbindungen", Weinheim/Bergstraße, Verlag Chemie 1973

(14) M.R.Harrison, P.P.Edwards und J.B.Goodenough, J.Solid State Chem. **54**, 426 (1984)

(15) Calhoun, Landolt Börnstein, Neue Serie III/4b, 51 ff.

(16) E.J.Verwey und E.L.Heilmann, J.Chem.Phys. **15**, 4 (1947)

(17) F.C.Romejn, Philips Res.Rep. **8**, 304 (1953)

(18) M.M.Thackeray, W.I.F.David, P.G.Bruce und J.B.Goodenough Mat.Res.Bull. **18**, 461 (1983)

(19) P.J.Wojtowics, Phys.Rev. **116**, 32 (1959)

(20) K.S.De, J.Ghose und K.S.R.C.Murthy, J.Solid State Chem **47**, 264 (1983)

(21) R.Schöllhorn, Angew.Chem. **92**, 1015 (1980)

(22) M.M.Thackeray, W.I.F.David und J.B.Goodenough, Mat.Res.Bull. **17**, 785 (1982)
(23) C.A.Georg, P.Triggs und F.Levy, Mat.Res.Bull. **17**, 105 (1982)
(24) G.Blasse, J.Inorg.Chem. **25**, 230 (1963)
(25) G.Blasse, Philips Res.Rept.Suppl. **3** (1964)
(26) Lazy Pulverix, Programme to calculate theoretical X-Ray and neutron diffraction powder patterns, Geneva 1.12.1977 from K.Yvon, W.Jeitschko and E.Parthé
(27) D.H.Adams und D.C.Newton, "Tables for Factor Group and Poin Group Analysis" Beckman RIIC Ltd.Croydon, England (1970)
(28) J.Preudhomme und P.Tarte, Spectrochimica Acta A **27**, 181 (1971)
(29) J.Preudhomme und P.Tarte, Spectrochimica Acta A **28**, 60 (197
(30) B.Krutzsch und S.Kemmler-Sack, Mat.Res.Bull. **18**, 647 (1983)
(31) B.Krutzsch und S.Kemmler-Sack, Mat.Res.Bull. **19**, 1659 (1984
(32) J.C.Hunter, J.Solid State Chem. **39**, 142 (1981)
(33) M.M.Thackeray, P.J.Johnson, L.A.de Piciotto, P.G.Bruce und J.B.Goodenough, Mat.Res.Bull. **19**, 179 (1984)
(34) A.Mosbah, A.Verbaere und M.Tournoux, Mat.Res.Bull. **18**, 1375 (1983)
(35) J.B.Goodenough, Magnetism and the Chemical Bond (Interscien and John Wiley, New York 1963), table XV (page 194)
(36) J.B.Goodenough, M.M.Thackeray, W.I.F.David und P.G.Bruce, Rev.Chim.Miner **21**, 435 (1984)
(37) J.A.Alba und I.Rasines, J.Mater Sci.Lett. **4**, 950 (1985)
(38) M.Lenglet, A.D.`Huysser, J.Kasparek, J.P.Bonelle und J.Durr, Mat.Res.Bull. **20**, 745 (1985)
(39) L.G.J.de Haart und G.Blasse, Solid State Ionics **16**, 137 (1985)
(40) G.Blasse, J.Inorg.Chem. **25**, 743 (1963)
(41) R.D.Shannon, Acta Cryst. **A 32**, 751 (1976)
(42) U.Treiber, S.Kemmler-Sack und A.Ehmann, Z.anorg.allg.Chem. **487**, 189 (1982)
(43) B.Mössner, S.Kemmler-Sack und A.Ehmann, Z.allg.Chem.**487**, 178 (1982)
(44) A.Ehmann, S.Kemmler-Sack, B.Betz und H.U.Schaller, J.Less-Common Met.**106**, 327 (1985)
(45) E.Beck und S.Kemmler-Sack, Mat.Res.Bull., im Druck

(46) K.Petrov, T.Karamaneva, S.Angelov und D.Mehandjiev, Mat.Res.Bull.**18**, 637 (1983)

(47) K.Krezhov, K.Petrov und T.Karamaneva, J. Solid State Chem. **48**, 33 (1983)

(48) S.Angelov, E.Zhecheva, K.Petrov und D.Mehandjiev, Mat.Res.Bull.**17**, 235 (1982)

(49) M.Shimada, F.Kanamaru und M.Koizumi Mat.Res.Bull. **10**,733 (1975)

(50) K.Petrov und L.Markov, J.Mat.Sci.**20**, 1211 (1985)

(51) E.Prince und R.G.Trueting, Acta Cryst.**9**, 1025 (1956)

(52) E.Whipple und A.Wold, J.Inorg.Nucl.Chem. **24**, 23 (1962)

(53) V.B.Lazarev und I.S.Shaplygin, Russ.J.Inorg.Chem. **23**, 163 (1978)

(54) V.B.Lazarev und I.S.Shaplygin, Russ.J.Inorg.Chem **23**, 802 (1978)

(55) H.R.Hoekstra, S.Siegel und F.X.Gallagher, Adv.Chem.Ser.No **98**, 39 (1971)

(56) L.J.van der Pauw, Philips Res.Rep. **13**, 1 (1958)

(57) P.L.van Loan, J.Canad.Ceram.Soc. **40**, 49 (1971)

(58) R.J.Bouchard und J.L.Gillson, Mat.Res.Bull **6**, 669 (1971)

(59) K.Yvon, W.Jeitschko und E.Parthé, J.Appl.Cryst.**10**, 73 (1977)

(60) H.U.Schaller, Dissertation Tübingen 1983

(61) G.Jander, K.F.Jahr und H.Knoll, "Maßanalyse", Sammlung Göschen, Band 221/221a, Walter de Gruyter & Co., Berlin 1969

(62) B.Welz, Atomabsorptionsspektroskopie, Verlag Chemie, Weinheim, 2. Auflage (1975)

(63) K.Sagel, "Tabellen zur Röntgenstrukturanalyse", Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York 1967

Lebenslauf

Bernd Krutzsch,
geboren am 30. Juni 1955 in Esslingen als zweiter Sohn des kaufmännischen Angestellten Heinrich Krutzsch und seiner Ehefrau Ursula, geb. Kucklick

Schulbildung
1962 - 1966 Grundschule in Esslingen
1966 - 1974 Gymnasium in Esslingen
Juni 1974 Reifeprüfung

1974 - 1975 Wehrdienst

Studium
Oktober 1975 Studienbeginn an der Eberhard-Karls-Universität Tübingen im Fachbereich Physik
Oktober 1976 Wechsel zum Studium der Chemie, Sport und Geographie für das Lehramt an Gymnasien an der Eberhard-Karl-Universität Tübingen
Abschluß der Zwischenprüfung im April 1979
Staatsexamen in Chemie im Oktober 1981
Von November 1981 bis Mai 1982 Anfertigung der wissenschaftlichen Arbeit mit dem Thema: "Über Edelmetall-haltige Sauerstoff-Spinelle"
Staatsexamen in Sport im Oktober 1982
Staatsexamen in Geographie im April 1983
Von Juli 1983 bis Juni 1986 Anfertigung der Dissertation im Institut für Anorganische Chemie der Universität Tübingen unter der Anleitung von Frau Professor Dr. Sibylle Kemmler-Sack mit dem Thema:
"Über Edelmetall-haltige oxidische Spinelle"

Seit Mai 1983 verheiratet mit Sabine, geb. Ruf

Meine akademischen Lehrer waren:

E. Bayer, J. Gelinek, F. Gönnenwein, B. Haas, M. Hanack,
S. Kemmler-Sack, P. Krauß, D. Krug, U. Kunze, E. Lindner
I.-P. Lorenz, H. Meier, H. Oberhammer, G. Pausewang, H. Pommer,
F. F. Seelig, H. Stegmann, J. Strähle, H. Suhr und H. Straub